

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFANILAMIDA EM ESMECTITA
MODIFICADA COM Na**

POLYANA SILVÉRIO MASSARIOL

ALEGRE, ES

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFANILAMIDA EM ESMECTITA
MODIFICADA COM Na**

POLYANA SILVÉRIO MASSARIOL

ALEGRE, ES

2019

Polyana Silvério Massariol

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFANILAMIDA EM ESMECTITA
MODIFICADA COM Na**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof.^a. Dr.^a Luciene Paula Roberto Profeti

Coorientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti

ALEGRE, ES

Fevereiro, 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

Massariol, Polyana Silvério, 1989-
M414e Estudo da adsorção do antibiótico sulfanilamida em esmectita
modificada com Na / Polyana Silvério Massariol. - 2019.
113 f. : il.

Orientadora: Luciene Paula Roberto Profeti.
Coorientador: Demetrius Profeti.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias.

1. Fármacos. 2. Argila. 3. Remoção. 4. Na-esmeticta. I.
Profeti, Luciene Paula Roberto. II. Profeti, Demetrius. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFANILAMIDA EM ESMECTITA
MODIFICADA COM Na**

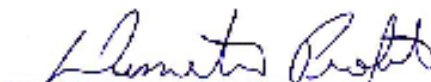
Polyana Silvério Massariol

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química do Centro de Ciências Agrárias e
Engenharias da Universidade Federal do
Espírito Santo, como parte das exigências
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

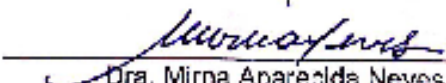
Examinado em 19 de fevereiro de 2019.



D. Sc. Luciene Paula Roberto Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo



D. Sc. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo



Dra. Mirna Aparecida Neves
Universidade Federal do Espírito Santo



D. Sc. Mario Alberto Simonato Altoé
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

Agradeço, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro durante o curso.

Agradeço à Deus, por toda a vitória e ser essencial em minha vida. Aos meus pais, Rita de Cássia Barcellos Silvério e Jose Massariol, e minha irmã, Paola Silvério Massariol, pelo apoio, incentivo e por sempre acreditarem em mim e a toda a minha família que sempre torceram por mim.

A minha orientadora, Luciene Paula Roberto Profeti, e meu co-orientador, Demetrius Profeti, pelo apoio, pela orientação, pela paciência, ajuda e dedicação. Muito Obrigada!

Aos meus amigos/ colegas de mestrado, Cynthia Mayara de Carvalho, Tatiane Britto Perim da Silva, Andréia Zacchi Bazzarella, Douglas Pereira Alves, Lucas Destefani Paquini, Ruan de Oliveira Alves e Ueslei Giori Fávero pela amizade, incentivo, nunca me deixarem desistir, pela força e por tantos momentos de alegrias quanto de estudos. Agradeço a todos os professores que tive ao longo do curso do Programa da Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), obrigado pela paciência, dedicação e ensinamentos.

Agradeço ao Laboratório de Difração de Raios-X (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelas análises adquiridas da difração de raios-X e ao laboratório de Microscopia eletrônica de Varredura no Núcleo de Microscopia e microanálise da UFV pelas análises adquiridas do MEV/EDS e a UFES pela realização das demais etapas deste trabalho.

RESUMO

MASSARIOL, Polyana Silvério. **Estudo da adsorção do antibiótico sulfanilamida em esmectita modificada com Na**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Luciene Paula Roberto Profeti. Coorientador: Demetrius Profeti.

O descarte indiscriminado de produtos farmacêuticos, do tipo antibiótico, como a sulfanilamida (SAA) podem se converter em contaminantes no ambiente modificando a qualidade das águas. Os métodos convencionais de remoção de contaminantes possuem elevado custo e apresentam uma reduzida eficiência pelos métodos das estações de tratamento. A adsorção mostra-se eficaz para remoção de poluentes, de fácil operação e minimiza a quantidade de substâncias tóxicas nos efluentes. O uso de materiais adsorventes acessíveis e de baixo custo vem se tornando cada vez mais promissor para a adsorção de compostos orgânicos. O potencial da argila do tipo esmectita foi investigado na adsorção de sulfanilamida em soluções aquosas através de análises em bateladas utilizando modificações físicas e químicas na argila a fim de aumentar a capacidade de remoção. Foram aplicados na argila *in natura*, tratamento térmico, lavagem em água ultrapura, tratamento com ácido HCl e tratamento com sal NaCl. A quantificação da sulfa foi realizada por espectrometria UV-visível e a caracterização dos adsorventes foi feita através de técnicas de caracterização. As melhores condições para a adsorção que apresentaram melhores capacidades de remoção da SAA foram nas soluções de SAA em pH 4 com a argila tratada a 200°C, se ajustando para um processo de cinética de pseudo-primeira ordem, e em pH 8 com a argila tratada com NaCl, se ajustando a uma cinética de pseudo-segunda ordem e sendo esta última a condição ótima de processo. O equilíbrio de adsorção para a condição ótima de trabalho foi investigado e descrito pela isoterma de Langmuir, a partir do método não linear. A quantidade máxima de SAA adsorvida pela argila foi próxima do valor experimental (Q_e em 79,79 mg g⁻¹ para temperatura de processo de 55°C). Desta forma, temperatura do processo tem grande influência na remoção da SAA pela argila e o processo de adsorção caracterizou-se como espontâneo para todas as temperaturas estudadas. A difração de raios-X permitiu identificar as fases cristalinas características da esmectita, com mudanças estruturais de acordo com os tratamentos aplicados, incluindo a variação da distância entre lamelas devido a intercalação do íon sódio. A análise elementar, realizada por EDS, mostrou a presença

de silício, oxigênio, potássio e alumínio como os principais elementos da estrutura da argila, os quais são característicos da esmectita. O adsorvente apresentou morfologia com alta porosidade e o sódio foi identificado somente na argila modificada com Na. A argila modificada por sódio possui potencial para ser utilizada como adsorvente alternativo de baixo custo para tratamento de efluente e águas contendo o contaminante emergente da sulfanilamida.

Palavras-chave: **Fármacos, argila, remoção, Na-esmeticta.**

ABSTRACT

MASSARIOL, Polyana Silvério. **Study of the adsorption of the sulfanilamide antibiotic on Na-modified smectite**. 2019. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Luciene Paula Roberto Profeti. Co-adviser: Demetrius Profeti.

The indiscriminate disposal of pharmaceutical products, as sulfanilamide antibiotic, contaminates the environment and alter the water quality.

Conventional methods of removal of contaminants are expensive and present reduced efficiency by the conventional treatment methods. The adsorption is more effective for the removal of pollutants, easy operation and minimizes the amount of toxic substances in the effluents. The use of adsorbent materials, accessible and low cost, is a promising method for the adsorption of organic compounds. The potential of smectite clay was investigated in sulfanilamide adsorption in aqueous solutions by batch analysis using physical and chemical modifications in the clay in order to increase the removal capacity. The clay *in natura*, the clay with thermal treatment, the clay rinsed with ultrapure water, the clay rinsed with HCl solution and with NaCl solution, were investigated as adsorbent for removal of sulphanilamide (SAA). The best conditions for SAA removal was in solution at pH 4 with the clay treated at 200 °C, which fitted to pseudo first order kinetics process, and in solution at pH 8 with the clay treated with NaCl, adjusting to a pseudo second order kinetics process. The latter was chosen the optimal process condition. The SAA adsorption was described by the Langmuir isotherm by using the nonlinear method. The maximum amount of SAA adsorbed by clay was near to the experimental value (Q_e at 79,79 mg g⁻¹ at 55 °C). The temperature showed a great influence on the removal of SAA by the clay and the adsorption process was characterized as spontaneous for all temperatures studied (25, 35, 45, and 55 °C). The adsorbent material was characterized, and the X-ray diffraction allowed to identify the crystalline phases characteristic of the smectite, with structural changes according to the applied treatments, including the variation of the distance between lamellas due to the intercalation of the sodium ion. Elemental analysis, performed by EDS, showed the presence of silicon, oxygen, potassium and aluminum as the main elements of the clay structure, which are characteristic of smectite. The adsorbent showed morphology with high porosity and sodium was only identified in Na modified clay. Sodium modified clay has the potential to be used as a

low cost alternative adsorbent for the treatment of effluent and waters containing the emerging sulphanilamide contaminant.

Keywords: **Pharmaceuticals, clay, removal, Na-smectite**

LISTA DE SIGLAS

PABA Ácido p-aminobenzóico

SAA Sulfanilamida

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*

pH potencial de hidrogênio

pK_a Constante de dissociação

S_a Solubilidade

P_f Ponto de Fusão

d Densidade

K_{ow} coeficiente de partição n-octanol-água

ETA Estação de Tratamento de Água

ETAR Estações de Tratamento de Águas Residuais

ETE Estação de Tratamento de Efluente

SMX Sulfametoxazol

USFDA United States Food and Drug Administration

POA Processos Oxidativos Avançados

PCZ Ponto de Carga Zero

DRX Difração de Raios-X

MEV Microscopia eletrônica de Varredura

CTA Capacidade de Troca de Aniônica

CTC Capacidade de Troca Catiônica

AAM Método Adsorção de Azul de metileno

UV-Vis Ultravioleta-Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da SAA em função do pH. Fonte: SARMAH (2006).	19
Figura 2 – Exemplo de estrutura dos argilominerais. Fonte: SCHULZE (1989).	25
Figura 3 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila tipo esmectita 2:1. Fonte: SILVA (2008).	26
Figura 4 - Isotermas de adsorção. Fonte: Do (1998), adaptada pelo autor.	32
Figura 5 - Relação da adsorção de 50 mL de solução de SAA 500 mg L ⁻¹ , em diferentes pH,	51
Figura 6 - Quantidade adsorvida de SAA (A) e % de remoção (B) na adsorção de 50 mL de solução de SAA 500 mg L ⁻¹ (em pH 4, pH 8 e sem modificar o pH) com argilas tratadas a diferentes temperatura.	52
Figura 7 - Análise da capacidade de adsorção para 50 mL da solução de 500 mg L ⁻¹ da SAA (sem modificação do pH) em diferentes massas da argila <i>in natura</i>	53
Figura 8 - Espectro de absorção na região do UV-vis da solução de sulfanilamida em diferentes valores de pH.	54
Figura 9 - Distribuição da estrutura da sulfanilamida em função do pH.	55
Figura 10 - Representação da alteração do pH dentre as soluções de SAA antes e após a solubilização e após o processo de adsorção na argila.	56
Figura 11 - Quantidade adsorvida em 100 mg L ⁻¹ de SAA, em função do pH, por unidade de massa de argila <i>in natura</i> (mg g ⁻¹).	56
Figura 12 - Remoção (%) de 100 ppm da solução de SAA em função do pH pela argila esmectita <i>in natura</i>	57
Figura 13 - Distribuição das espécies moleculares da SAA em pH 4 e pH 8. Fonte: Chemicalize, 2018.	58
Figura 14 - Relação geral dos valores de Q _e (mg g ⁻¹) para as soluções de pH 4, sem modificar o pH e pH 8 para diferentes tratamentos do adsorventes.	59
Figura 15 - Investigação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção a partir dos valores de Q _e de 100 mg L ⁻¹ da SAA, na temperatura de 25°C, nas melhores condições de estudo.	61
Figura 16 - Investigação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção a partir dos valores de % de remoção de 100 mg L ⁻¹ da SAA, na temperatura de 25°C, nas melhores condições de estudo.	62
Figura 17 - Modelo cinético linearizado do processo de adsorção da solução de 100 mg L ⁻¹ da sulfanilamida em pH 8 com a argila <i>in natura</i> (A) e argila tratada com 1 mol L ⁻¹ de NaCl (B) e na solução em pH 4 com argila <i>in natura</i> (C) e tratada a 200°C (D) utilizando 0,2 g de de cada adsorvente a temperatura de 25°C.	63
Figura 18 - Modelo cinético não linearizado do processo de adsorção da solução de 100 mg L ⁻¹ da sulfanilamida em pH 8 com a argila <i>in natura</i> (A) e argila tratada com NaCl 1 mol L ⁻¹ (B) e na solução em pH 4 com argila <i>in natura</i> (C) e tratada a 200°C (D) utilizando 0,2 g de cada adsorvente a temperatura de 25°C.	65
Figura 19 - Equilíbrio da adsorção da solução de SAA em pH 8 em função da concentrações de equiíbrio do adsorvato utilizando a argila com tratamento químico 1 mol L ⁻¹ de NaCl, sob temperatura contante de 25°C.	68
Figura 20 - Modelo linearizado da isoterma de adsorção de Langmuir (A) e Freundlich (B) para a solução em pH 8 com a argila tratada com 1 mol L ⁻¹ de NaCl, a 25°C.	69
Figura 21 - Modelo não linearizado do equilíbrio da adsorção em função da concentração da solução de SAA em pH 8 para a argila tratada com 1 mol L ⁻¹ de NaCl, a 25 °C.	70

Figura 22 – Comparação do equilíbrio da adsorção em função da concentração da sulfanilamida para temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.	72
Figura 23 - Relação da adsorção máxima de SAA em temperaturas de processo sob 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.	73
Figura 24 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L ⁻¹ , sob temperatura de 35°C.	74
Figura 25 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L ⁻¹ , sob temperatura de 45°C.	74
Figura 26 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L ⁻¹ , sob temperatura de 55°C.	74
Figura 27 - Relação de Van't Hoff para a adsorção da solução de SAA na argila tratada com NaCl 1 mol L ⁻¹	75
Figura 28 - Identificação do valor do ponto de carga zero para as argilas <i>in natura</i>	77
Figura 29 - Micrografias com ampliações de x1000 para as argilas <i>in natura</i> (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L ⁻¹ (C).	80
Figura 30 - Micrografias com ampliações de x2000 para as argilas <i>in natura</i> (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L ⁻¹ (C).	80
Figura 31 - Micrografias com ampliações de x5000 para as argilas <i>in natura</i> (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L ⁻¹ (C).	81
Figura 32 - Micrografias com ampliações de x10000 para as argilas <i>in natura</i> (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L ⁻¹ (C).	81
Figura 33 - Micrografias com ampliações de x1000 (A), x2500 (B) e x5000 (C) para a argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L ⁻¹ após adosrção da SAA.	81
Figura 34 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila <i>in natura</i>	82
Figura 35 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila ativada a 200°C.	82
Figura 36 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L ⁻¹	82
Figura 37 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L ⁻¹ após a adsorção com a SAA.	83
Figura 38 - Difratoograma de raios-X para a amostra da argila <i>in natura</i> evidenciando os minerais existentes.	84
Figura 39 - Difratoograma de raios-X para a amostra da argila <i>in natura</i> , a 200°C e 1 mol L ⁻¹ de NaCl.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1.	Meio ambiente e contaminantes	15
2.2.	Fármacos e Antibióticos.....	15
2.3.	Sulfanilamida	17
2.4.	Processos convencionais do tratamento da água e de efluentes	19
2.5.	Processos de adsorção	21
2.6.	Adsorventes.....	23
2.7.	Argilominerais e esmectita.....	24
2.8.	Tipos de tratamentos de argilas para aplicação como material adsorvente	26
2.8.1.	Tratamento térmico	27
2.8.2.	Tratamento químico	27
2.9.	Cinética de adsorção	29
2.10.	Isotermas de adsorção	31
2.11.	Termodinâmica do processo de adsorção	35
2.12.	Técnicas de caracterização de materiais.....	36
2.12.1.	Ponto de carga zero (PCZ)	36
2.12.2.	Capacidade de troca catiônica (CTC)	37
2.12.3.	Difração de raios-X (DRX).....	38
2.12.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia dispersiva de energia (EDS)	39
3	OBJETIVO	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1.	Tipos de tratamento na argila	43
4.1.1.	Tratamento térmico	43
4.1.2.	Tratamento químico	43
4.2.	Caracterização da argila esmectita.....	44
4.2.1.	Ponto de carga zero (PCZ)	45
4.2.2.	Capacidade de troca catiônica (CTC)	45
4.2.3.	Difração de raios-X (DRX).....	46
4.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia dispersiva de energia (EDS)	46
4.3.	Análise da adsorção	46
4.3.1.	Estudo da influência do tratamento térmico no material	47
4.3.2.	Estudo da influência da massa do adsorvente no processo de adsorção	47
4.3.3.	Análise da adsorção de sulfanilamida em função do pH da solução	48
4.3.4.	Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.....	48
4.3.5.	Isotermas de adsorção.....	49
4.3.6.	Termodinâmica da adsorção.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1.	Experimentos iniciais	51
5.1.1.	Influência do tratamento térmico do material	52
5.1.2.	Análise do processo de adsorção em diferentes massas da argila.....	53
5.2.	Experimentos de adsorção em batelada	54
5.2.1.	Influência do pH na adsorção.....	54
5.2.2.	Influência dos tratamentos químicos do material na adsorção.....	58

5.2.3.	Influência do tempo de equilíbrio do processo de adsorção	61
5.2.4.	Modelos cinéticos	63
5.2.5.	Isoterma de adsorção	67
5.2.6.	Efeito da temperatura no processo de adsorção	72
5.3.	Caracterização do material.....	77
5.3.1.	Ponto de carga zero	77
5.3.2.	Capacidade de troca catiônica.....	78
5.3.3.	Microscopia eletrônica de varredura/ Espectroscopia dispersiva de energia	79
5.3.4.	Difração de raios-X	83
6	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE.....	109

1 INTRODUÇÃO

A poluição em recursos hídricos tem crescido juntamente com o aumento da industrialização e do crescimento demográfico, que por consequência tem gerado mudanças físicas, químicas e biológicas no ambiente (CAMARGO; MARTINEZ, 2007; BECKER *et al.*, 2009). O descarte indiscriminado de produtos que possam se tornar poluentes no ambiente podem modificar a qualidade das águas. A contaminação de águas superficiais e/ou subterrâneas destinadas para consumo humano foi e é uma das grandes preocupações. Diversas substâncias entram em contato com águas ocasionando a contaminação dos organismos presentes no meio ou de outros que entrarem em contato com este ambiente (ONESIOS *et al.*, 2009).

É grande o uso de produtos farmacêuticos como os antibióticos usados nos cuidados com a saúde, e estes são frequentemente descartados em ambientes aquáticos, via efluentes de águas residuais domésticas em sua forma original ou metabolizada (DRILLIA, 2005). Dentre os antibióticos, a sulfanilamida é amplamente utilizada em medicamentos para o tratamento de infecções respiratórias, bacterianas e urinárias em humanos (JONES, 2001) e animais (HIRSCH, 1999). Devido à sua alta resistência à biodegradação, conforme Ingerslev (1999), a sulfanilamida não é completamente eliminada pelos sistemas convencionais de tratamento biológico de águas residuais ou processos de lodo ativado, e ainda sua persistência no meio aquático pode gerar efeitos prejudiciais aos seres humanos e em animais (ZUCCATO, 2000). Tratamentos de águas residuais menos convencionais, como separação por membrana (HOMEM; SANTOS, 2011) e fotocatálise (GUO, 2012), exibem alto custo e complexidade na estrutura e no modo de operação. Desta forma, há o interesse no desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção da sulfanilamida em águas residuais. Dentre as alternativas, a remoção por adsorção, mostra-se eficaz, de fácil operação e minimiza a quantidade de substâncias tóxicas nos efluentes (SANNINO, 2009).

Materiais adsorventes, como os argilominerais, apresentam uma alta viabilidade econômica de aplicação no tratamento de águas residuais devido à sua grande abundância na natureza e não toxicidade (RODRIGUES, 2004). As argilas, por definição, de acordo com Sousa (1989), são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e são compostas por diferentes minerais do grupo filossilicatos principalmente: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo,

feldspato e óxidos metálicos. Especificamente os filossilicatos são chamados de argilominerais hidrofílicos e dentre esses, encontram-se as esmectitas, as quais são aluminatos cristalinos microporosos. Este material é amplamente utilizado por possuir características como alta área superficial e capacidade de troca catiônica. Quando modificados estruturalmente, tornando-se hidrofóbicos, podem-se transformar em um importante adsorvente para compostos orgânicos apolares e ionizáveis (MUÑOZ-SANTIBURCIO *et al.*, 2012). A capacidade de adsorção destes materiais é dependente de tratamentos químico e físico realizados. Observa-se no estudo de Diaz e Santos (2001), que a ativação ácida em argilas resulta em alta capacidade de adsorção devido ao aumento do volume de poros e, conseqüentemente, da área superficial específica, a qual melhora essa capacidade.

Os tratamentos de superfícies com ácidos e/ou aumento de temperatura podem aprimorar ou ativar as propriedades do mineral argiloso (CHURCHUMAM, 1998). As argilas modificadas com sal inorgânico tendem a aumentar dependendo da distância interlamelar o que facilita a aderência na superfície da argila, pois depende da densidade de carga iônica da argila e do cátion a ser trocado do sal, tornando-se possíveis diversos arranjos do mesmo (KANAPITSAS, 2002; ISHIDA *et al.* 2000). Desta forma, a troca de cátions por sais inorgânicos tem se tornado visível para o mercado industrial a fim de tornar a argila um adsorvente utilizável como técnica de tratamento de efluentes (RODRIGUES, 2004).

Assim, o objetivo deste estudo foi investigar a capacidade de adsorção da sulfanilamida em solução aquosa utilizando diferentes tipos de tratamento para a argila esmectita como material adsorvente. O estudo teve como finalidade adquirir uma condição ótima de processo para se determinar os efeitos dos parâmetros cinéticos bem como o equilíbrio do processo de acordo com as isotermas de adsorção. Para tanto, determina-se a caracterização de cada adsorvente através de técnicas de PCZ, difração de Raios-X, MEV e CTC para entender melhor sua capacidade de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos são obtidos para avaliar a natureza da adsorção. Portanto, faz-se a determinação quantitativa, por espectrofotômetro UV-vis, da sulfanilamida a partir da influência do pH da solução devido à protonação da sulfa proporcionando a troca de íons como o principal mecanismo de remoção do antibiótico por esmectitas sob condições de tratamentos térmico, troca de cátions por sais e ativação ácida da argila.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Meio ambiente e contaminantes

A qualidade das águas destinadas para consumo humano é uma das grandes preocupações atuais em química analítica ambiental. De acordo com Rodriguez-Mozaz *et al.* (2004), na poluição aquática, os contaminantes podem ser classificados por sua classe química, tipo de uso (industrial ou doméstico), efeito, fonte e exposição. O descarte de poluentes pode ser direto, pela deposição de efluentes domésticos, agrícolas, industriais, ou indireto, quando os contaminantes que atingem a atmosfera retornam à água por meio de processos hidrológicos e atmosféricos (VAN DER OOST *et al.*, 2003). Pode-se definir os contaminantes como compostos químicos que podem provocar graves desequilíbrios no ecossistema como os pesticidas (MOREIRA *et al.*, 2002), produtos industriais e os metais pesados (SERENO, 2004), os corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000), os produtos farmacêuticos (TAMTAM *et al.*, 2008) e hormônios e esteroides (REIS FILHO *et al.*, 2007). Sendo assim, a variedade de compostos químicos junto com a matéria orgânica descarregada em ambiente aquático tem contribuído para reduzir a qualidade da água (PEREIRA; MERCANTE, 2005).

2.2. Fármacos e Antibióticos

A presença do efluente do tipo fármacos vem sendo destaque como uma questão ambiental emergente, devido ao descarte indevido desses contaminantes. Eles têm atraído muita atenção e são cada vez mais encontrados em recursos hídricos, efluentes tratados, sedimentos e até mesmo em águas destinadas ao consumo (HIRSCH, 1999; KÜMMERER, 2009a). Os produtos farmacêuticos podem ser encontrados no ambiente aquático através do tratamento incompleto de efluentes que entram em contato com as águas de abastecimento. Pode ser encontrados quando intencionalmente são descartados em lixo comum, quando não são adsorvidos pelo corpo e consequentemente eliminados por meio de esgotos domésticos (BARNES *et al.*, 2008; SANTOS, 2013), e encontrados por medicamentos não utilizados que

podem ser lixiviados por aterros como os medicamentos veterinários utilizados no tratamento de animais e compostos presentes nos esterco (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Os fármacos são classificados em antimicrobianos (antibióticos), antiácidos, endectocidas, occidiostáticos, antiprotozoários, anti-inflamatório, antifúngicos, hormônios, anestésicos e anti-convulsionantes (KOLPIN, 2002; STOLKER; BRINKMAN, 2005; SARMAH *et al.*, 2006). Os antibióticos são medicamentos que compreendem compostos polares e ionizáveis e possuem em sua fórmula principal substâncias que têm a capacidade de interagir com microrganismos que causam danos ao organismo (THIELE-BRUHN, 2003). Existem, entre os antimicrobianos, os compostos chamados quinolonas (ciprofloxacina, levofloxacina), tetraciclina (tetraciclina, doxiciclina), macrolídeos (azitromicina, eritromicina), sulfonamidas (sulfanilamida, sulfametoxazol, sulfadimidiazina, sulfapiridina), entre outros (KUMMERER, 2009b). Segundo Lindberg *et al.* (2004), são mundialmente utilizados em grande quantidade, sendo estimado um consumo anual de 100.000 a 200.000 toneladas em todo o mundo.

Estes compostos, assim como os fármacos em geral, são compostos ativos que são resistentes à degradação, altamente persistentes na água e capazes de atuar negativamente em organismos aquáticos e humanos se forem expostos de maneira incorreta ou a constante exposição de águas contaminadas. A preocupação acerca desses micro-contaminantes se deve à grande variedade de classes, propriedades químicas, funcionalidades e estruturas que causam efeitos genotóxicos (GIL; MATHIAS, 2005), ou seja, por não serem totalmente metabolizados pelos usuários causam alterações genéticas e podem causar reações metabólicas que ocorrem principalmente no fígado, gerando metabólitos que podem ser tão ou mais tóxicos do que a forma original e posteriormente sendo excretados inalterados na urina (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Contudo, a fonte de ocorrência de antibióticos no ambiente, segundo Andreozzi *et al.* (2003), é principalmente representada em efluentes hospitalares ou em resíduos domésticos e ainda menos frequentemente em águas subterrâneas, e até mesmo em água tratada e água potável como no caso de alguns países com o Brasil (FAVIER *et al.*, 2007), Canadá (MIAO *et al.*, 2004), China (GULKOWSKA *et al.*, 2008), Espanha (SANTOS *et al.*, 2007) e Estados Unidos (BROWN *et al.*, 2006). Os antimicrobianos, uma vez contaminado o ambiente aquático, mesmo que identificados em baixas

concentrações (para efluente variando de nanograma/L para micrograma/L e para as águas superficiais, subterrânea e potável apresentando-se na ordem de nanograma/L) podem apresentar efeitos prejudiciais ao ser humano (DAUGHTON, 1999). Estudos têm abordado um potencial risco em longo prazo para a saúde humana e ecológica a partir de efeitos mutagênicos e genotóxicos no ambiente aquático (RICHARD *et al.*, 2013). Segundo Tambosi (2008), as concentração de alguns produtos farmacêuticos, em especial da classe dos antibióticos, como por exemplo a eritromicina, norfloxacin, sulfametoxazol e sulfanilamida, em efluentes de ETE são reportadas numa concentração entre 9 e 353 nanograma/L, entre 85 e 320 nanograma/L, entre 10 a 90 nanograma/L e em 207 nanograma/L, respectivamente. Para águas subterrâneas têm-se reportado concentrações em 360 nanograma/L para o antibiótico sulfametazina.

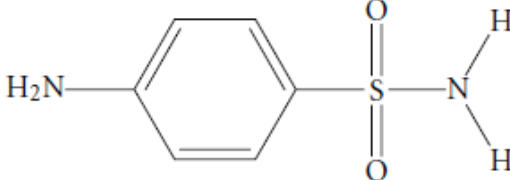
Os antibióticos podem apresentar comportamentos diferentes de acordo com a variação do pH, justificando a sua interação com outros compostos do ambiente aquático que também dependem do pH (NABER, 2003). As condições da solução no meio aquático de acordo com sua força iônica (catiônica e aniônica), interações moleculares como forças de van der Waals, ligação de hidrogênio e complexos de superfície podem ser fatores que fortemente influenciam no comportamento ambiental (RICHARDSON, 1985).

2.3. Sulfanilamida

Dentre os fármacos anti-microbianos destaca-se, o estudo sobre o grupo das sulfas que, de acordo com Jones (2001), são indicadas para o tratamento de infecções intestinais, urinárias e respiratórias, e principalmente utilizadas com fins terapêuticos e profiláticos para o tratamento de animais na medicina veterinária. As sulfas inibem a atuação das bactérias no organismo impedindo que as mesmas utilizem o ácido p-aminobenzóico (PABA) na síntese do ácido fólico, pois a formação do ácido fólico causa o crescimento e a multiplicação da bactéria a partir de reações enzimáticas. Desta forma, as sulfas inibem a formação do ácido fólico por mecanismo competitivo devido a estrutura da sulfa ser semelhante à do PABA (HILEMAN, 2001). Segundo Avisar *et al.* (2009), os primeiros agentes sintéticos a serem usados como droga

quimioterapêutica e agente antibacteriano foram as sulfonamidas. Dentre essa, a sulfanilamida (SAA) foi o primeiro composto da referida classe sintetizada pelo químico austríaco Paul Gelmo em 1908. A sulfanilamida é de origem sintética, possui estrutura molecular conforme observada na Tabela 1, com nome oficial, determinado pela organização *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de 4-aminobenzenosulfonamida e nome usual *p*-aminobenzenosulfonamida. Na Tabela 1, também pode-se observar os valores da SAA das suas constantes de dissociação (pK_{a1} e pK_{a2}) juntamente suas propriedades físico-químicas de valor de solubilidade em água, S_a , ponto de fusão, P_f , densidade, d , e o coeficiente de partição n-octanol-água, K_{ow} (THIELE-BRUHN, 2003).

Tabela 1 - As propriedades físico-químicas do antibiótico sulfanilamida com base em 25°C.

Composto e Peso molecular	Fórmula molecular e estrutural	Propriedades físico-químicas
Sulfanilamida (SAA) 172,20 g mol ⁻¹	$C_6H_8N_2O_2S$ 	$\log K_{ow} = -0,62$ $S_a = 7500 \text{ mg L}^{-1}$ $pK_{a1} = 2,27$ $pK_{a2} = 10,99$ $P_f = 165,5^\circ\text{C}$ $d = 1,08 \text{ g/cm}^3$

Fonte: Thiele-Bruhn (2003), modificado pelo autor.

De acordo com Sarmah (2006), devido aos grupos funcionais existentes na estrutura (fenilamina, um radical amina ligado ao anel aromático, e um grupo sulfonamida, -SO₂NH₂), a SAA atua como substância anfótera dependendo do pH do meio. O primeiro equilíbrio de dissociação envolve o grupo amina (pK_{a1}) e ocorre em pH 2,27, enquanto o segundo equilíbrio de dissociação envolve o nitrogênio do grupo sulfonamida (pK_{a2}) em pH igual a 10,99. Desta forma, em soluções com pH < pK_{a1} , as sulfas são carregadas positivamente (condição ácida), em pH > pK_{a2} são carregadas negativamente (condição básica) e a neutralidade ocorre quando $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$ (Figura 1) (KIM, 2010).

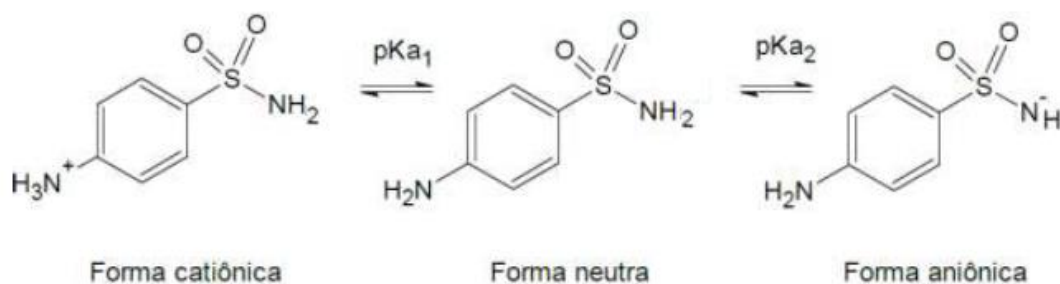


Figura 1 - Estrutura da SAA em função do pH. Fonte: SARMAH (2006).

A partir disso, surgiram outros compostos derivados e que foram classificados como sulfonamidas (GUIMARÃES *et al.*, 2010). Para compor esta classe é necessário que os grupos funcionais fenilamina e sulfonamida estejam na posição *para*, considerando a finalidade de atuar com ação antibacteriana (ALABURDA *et al.*, 2007; SARMAH *et al.*, 2006). Existem aproximadamente trinta compostos desta classe usados tanto na medicina humana como na veterinária. Como exemplo, o sulfametoxazol (SMX) é um dos principais antibióticos desta classe, muito comercializado no Brasil, e usado para o tratamento de infecções provocadas por bactérias (RICHARD *et al.*, 2013).

Devido ao uso intenso, esta classe de antibióticos surge como contaminantes emergentes, uma vez que ocorre a destinação indevida no meio aquático. É necessário ressaltar que no Brasil não há uma legislação que aborde a presença dos contaminantes emergentes no ambiente hídrico e também estudos oficiais que tratem da quantificação destes compostos visando impor normas e mudanças no sistema de tratamento (SOUSA, 2015). A União Europeia estabelece normas e diretrizes para alguns fármacos de uso veterinário e os níveis considerados como contaminação para solos e efluentes (BARCELÓ, 2003). Nos Estados Unidos existem regulamentações referentes à presença de produtos farmacêuticos no meio ambiente. Essa regulamentação advém desde a aprovação de novos fármacos por meio da *United States Food and Drug Administration* (USFDA) (KOT-WASIK *et al.*, 2006).

2.4. Processos convencionais do tratamento da água e de efluentes

Para o uso sustentável da água, são necessários os métodos de tratamentos em águas e efluentes, devendo obedecer a padrões de qualidade de forma a não provocar

alterações indesejáveis na qualidade da água. Os tratamentos são adequados para a remoção de contaminantes que contêm concentrações relativamente elevadas de poluentes, em matéria orgânica dissolvida facilmente biodegradável, sólidos em suspensão, patogênicos e nutrientes. Os tratamentos convencionais alcançam mínimas remoções para os contaminantes em concentrações muito baixas, tais como os fármacos, seus metabolitos e produtos de transformação no meio aquático (GRACIA-LOR *et al.*, 2012). Segundo o estudo de Heberer (2002), em relação ao destino de produtos farmacêuticos, afirma-se que são encontrados em abastecimento de água potável em quantidade de nível de traço, ou seja, partes por milhão, e que ainda os fármacos polares são detectados em águas subterrâneas, enquanto os não-polares são menos detectáveis neste ambiente aquático. Observa-se que a baixa volatilidade desses compostos indica que sua distribuição no meio ambiente é dada por meio de transporte aquoso, pela cadeia alimentar e dispersão.

No Brasil, o tratamento mais utilizado nas estações de tratamento de águas (ETA) é o chamado tratamento convencional onde os poluentes são removidos por processos físicos, químicos e biológicos que envolvem diversas etapas de clarificação (coagulação, floculação, filtração, precipitação e decantação) e desinfecção (MIRANDA, 2014). Nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), chamadas também de tratamento de esgoto ou efluentes (ETE), o tratamento se baseia em coagulação, filtração com coagulação, precipitação, ozonização, adsorção e lodo ativado, permuta iônica, osmose reversa e processos de oxidação avançados (CARBALLA *et al.*, 2005; DIAS, 2011; JELÍC *et al.*, 2012). Além desses métodos, têm-se os processos avançados para a remoção de fármacos que se baseiam em biodegradação, adsorção em sólidos suspensos (lodo de esgoto), a fotólise e os processos oxidativos avançados (POA's) (JONES *et al.*, 2005).

Apesar do tratamento convencional adequar a água ao padrão de portabilidade em vigência, para a qualidade do uso para os seres humanos, não se pode afirmar que essa água esteja livre de micro-contaminantes como os antibióticos (LIMA, 2013). Os efluentes que contêm antibióticos são não biodegradáveis e, por este motivo, são bastante persistentes no ambiente. Pode ocorrer o acúmulo desses compostos tanto no lodo ativado como na fase líquida (águas residuais de efluente) dependendo de suas propriedades, sendo assim parcialmente eliminado em estações de tratamento de águas residuais (ZWINER; FRIMMEL, 2000; KARTHIKEYAN; MEYER 2006). Os métodos como os POA's, oxidação química (ozonização, oxidação catalítica)

(VERLICCHI *et al.*, 2012), filtração por membranas, reatores de membranas (ZHANG *et al.*, 2014) e adsorção em carvão ativado (TAMBOSI, 2008), são técnicas mais avançadas que caracterizam de modo a complementar o tratamento convencional. Essas técnicas mostram-se adequadas para a remoção de micro-contaminantes que são não-biodegradáveis, porém não são utilizados em larga-escala pois são processos muito caros e difíceis de adicionar em ETE (FENT *et al.*, 2006). Também, verifica-se que durante os processos pode-se gerar poluição secundária (como por exemplo lamas tóxicas), ou seja, as substâncias complexas podem formar compostos intermediários de maior toxicidade que os originais (KUMMERER, 2009b). Desta forma, estudos têm revelado a eficiência na remoção de poluentes quando por meio do processo de adsorção, o qual apresenta características como baixo custo (FUKAHORI *et al.* 2011) e elevada seletividade (NASCIMENTO *et al.* 2014), para adsorção de contaminantes específicos.

2.5. Processos de adsorção

Na engenharia química o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido (líquido ou gás), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra [...] (FOUST, 1982, p. 13).

Desta forma, se baseia no processo em que as substâncias que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/fluido de um material que são denominadas adsorvatos. O material sólido que exerce a atração é chamado adsorvente, assim a adsorção se baseia no contato do adsorvato com o adsorvente a fim de promover essas interações retraindo as espécies (XU *et al.*, 2002). É um fenômeno espontâneo, em que ocorre a diminuição da energia livre superficial como também a diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Essa energia livre superficial é dada pela tendência a neutralizar as forças resultantes dos átomos para dentro da superfície que deve ser balanceada, pois desta forma as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são

mantidas por forças que provêm da mesma, logo essa energia que será responsável pela adsorção (CIOLA, 1981).

A adsorção de contaminantes presentes em soluções aquosas em superfícies sólidas é uma tecnologia de separação e purificação, largamente utilizada em muitos processos industriais, que tem como objetivo concentrar os poluentes no adsorvente (PEREIRA; SILVA, 2009). De acordo com Atkins (2008), a adsorção pode ser química (quimissorção) ou física. Na quimissorção que envolve ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, há formação de um novo composto, sendo um processo irreversível e formando uma única camada sobre a superfície sólida (adsorção unimolecular ou monomolecular) (CLARK, 2010). Na adsorção física ocorrem interações fracas do tipo forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), formando mais de uma camada (adsorção multimolecular) sobre o sólido (FOUST, 1982).

Os fatores que podem afetar a eficiência da adsorção são a temperatura, o pH, a concentração do soluto na fase fluida, distribuição da energia superficial e a área superficial do sólido. Sendo assim, em maiores temperaturas de processo, a solução em pH do adsorvato, a energia e área superficial da argila são fatores bastantes consideráveis para a adsorção pois influenciam diretamente na quantidade de soluto adsorvido em determinada massa de adsorvente (WEBB; ORR, 1997). Portanto, no processo de adsorção faz-se o estudo do equilíbrio da adsorção a partir da análise da quantidade de SAA adsorvida por unidade de massa de argila, uma vez que demonstra os fundamentos físico-químicos e permite avaliar a aplicabilidade de tal processo (KUMAR *et al.*, 2005).

Dentre os adsorventes comumente utilizados e um dos mais eficientes para remoção de micropoluentes pode-se citar o carvão ativado (VIDAL *et al.*, 2015a). O carvão ativado é produzido através de matéria-primas oriundas de biomassa residual e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas e líquidas (KOBAYASHI *et al.*, 2005). O carvão ativado possui uma estrutura porosa, responsável por uma elevada área superficial, e possui uma estrutura química que influencia na interação polar e apolar entre adsorvente-adsorvato. No entanto, o alto custo desse adsorvente, sua suscetibilidade de bloquear os poros e as dificuldades de regeneração são desvantagens (CRISAFULLY *et al.*, 2008). Portanto, faz-se necessário uma alternativa

de uso de materiais de baixo custo e que promovam a eficiência da remoção como adsorventes.

2.6. Adsorventes

O material sólido a ser utilizado na adsorção é de fundamental importância para o sucesso do processo de adsorção. Este material deve possuir características de elevada capacidade de adsorção (ou seja, o sólido deve ter alta capacidade de captar grandes quantidades de soluto), alta seletividade, boa velocidade de adsorção, baixa velocidade de dessorção e estabilidade sob as condições de operação (GUO *et al.*, 2000).

Segundo Do (1998), um bom adsorvente deve possuir microporos para ter uma elevada área superficial e macroporos para facilitar o transporte do adsorvato até o interior do adsorvente. Logo, pode-se dizer sobre a relação de área superficial e área total disponível para adsorção, que a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente é tanto maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material (MAGALHÃES, 2016).

Segundo a IUPAC, a classificação de materiais porosos é determinada a partir do diâmetro dos poros, sendo que aqueles com diâmetro menores que 2 nm, chamados de microporos; os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm chamados de mesoporos e os que apresentam diâmetro maior que 50 nm são designados macroporos (WEBB; ORR, 1997). Assim como o tamanho dos poros, a polaridade do adsorvente influencia diretamente no processo já que a capacidade de adsorção do adsorvente depende grandemente da presença de grupos químicos na sua superfície que possam estabelecer interações com as moléculas do adsorvato presentes em solução (MAGALHÃES, 2016). Sendo assim, os adsorventes apolares ou hidrofóbicos interagem com substâncias menos polares e adsorventes polares ou hidrofílicos interagem com substância polares (ULSON *et al.*, 2003).

Quando se trata de poluentes do tipo antibióticos e sua interação com o adsorvente, suas características como suas estruturas aromáticas e alifáticas e ainda sua natureza neutra ou iônica é de fundamental importância para adquirir a eficácia da adsorção (ROBBERTSON, 2006). Isso ocorre devido ao efeito da variação de pH que provoca

uma ionização no adsorvato influenciando a interação adsorvato/adsorvente. Como visto anteriormente na Figura 1, o aparecimento de cargas negativas devido à ionização de grupos funcionais presentes à superfície do adsorvente pode favorecer ou impedir a adsorção como consequência da atração ou repulsão das moléculas do adsorvato, respectivamente, com cargas opostas ou do mesmo sinal (MAGALHÃES, 2016).

2.7. Argilominerais e esmectita

A argila é um mineral natural, terroso, de granulação fina, que em geral pode adquirir plasticidade quando em meio aquoso. As argilas possuem as mais diversas aplicações na produção de utensílios domésticos e adornos de barro. Classificadas em silicatos cristalinos lamelares e silicatos cristalinos fibrosos em termo de sua estrutura cristalina, as argilas podem ser compostas por partículas de um argilomineral, número restrito de minerais orientados aleatoriamente, ou por uma mistura de diversos argilominerais (SANTOS, 1992). Esses argilominerais são chamados de minerais secundários que fazem parte da composição mineralógica dos solos, pois ocorrem a partir das modificações de rochas causadas pelo intemperismo. Este material é descrito como um silicato lamelar de magnésio (Mg), ferro (Fe) e alumínio (Al) hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (chamado filossilicatos) por “folhas contínuas” de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com “folhas” octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 2) (PINNAVAIA; BEALL, 2000). Outros minerais existentes na argila são o quartzo, feldspato e óxidos metálicos (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). De acordo com as diferenças na sua estrutura, os materiais argilosos podem ser classificados em esmectitas (montomorilonita, saponita), micas (ilita), caulinita, talco, vermiculita e sepiolita SCHULZE (1989).

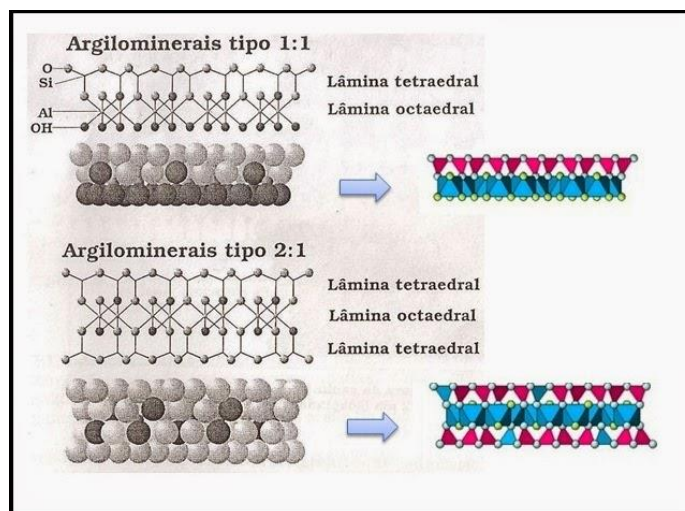


Figura 2 – Exemplo de estrutura dos argilominerais. Fonte: SCHULZE (1989).

O uso de argilominerais como adsorvente no processo se destaca por se tratar de um método efetivo e de baixo custo. As vantagens são a disponibilidade abundante, fácil operação, baixa toxicidade, aplicabilidade em baixas concentrações e ainda podem apresentar modificações químicas como a intercalação com sódio a partir de sal inorgânico, alto potencial de troca iônica, piralização, calcinação (ativação térmica), ativação ácida ou básica, assim proporcionando que argilas naturais possam ser usadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias (AL-JLIL, 2009).

Estes materiais possuem uma elevada área específica que facilita o processo na troca de íons com a solução, principalmente de cátions, de acordo com a variação da concentração desses íons trocáveis e adsorvidos, do seu tamanho e de sua natureza. Os argilominerais possuem um potencial de expansão que está diretamente ligada às camadas basais quando submetida a secagem e umedecimento (exceto as camadas 1:1 pois não se expandem) em que aumentam o volume interplanar basal separando as lamínas e facilitando essa troca iônica (GUERRA *et al.*, 2006). Portanto, as argilas comerciais possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada, devido à sua característica hidrofílica. Os tratamentos químicos e físicos das argilas têm recebido bastante atenção, uma vez que permitem ampliar a aplicabilidade das argilas (SANTOS, 1989).

As esmectitas são argilas compostas por um grupo de argilominerais denominados esmectíticos, que apresentam estrutura 2:1, como de destaque seu principal argilomineral a montmorilonita, tanto por ser o mais abundante na natureza, quanto

pelas suas variadas aplicações industriais (MURRAY, 2000). Sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M representa os elementos com número de oxidação +1 e +2, geralmente os metais alcalinos e alcalinos terrosos como sódio (Na) e cálcio (Ca), em sua estrutura conforme a Figura 3. São constituídas por partículas de tamanhos que podem variar de 1 a 2 μm , as quais apresentam formato de placas ou lâminas, e a presença de um grande número de sítios ativos em sua camada e sua elevada área específica facilita a intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos em sua estrutura (SILVA, 2008).

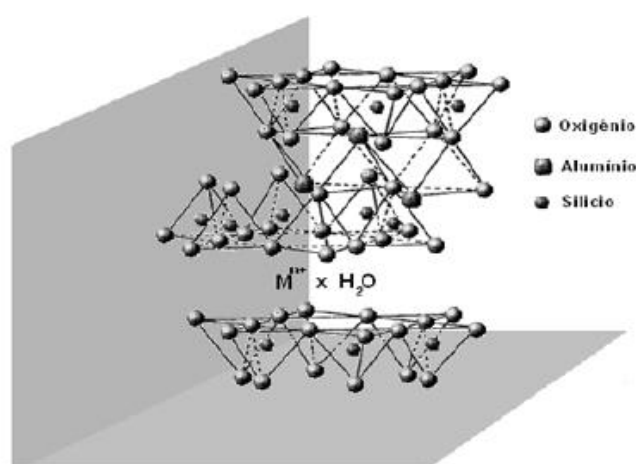


Figura 3 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila tipo esmectita 2:1. Fonte: SILVA (2008).

2.8. Tipos de tratamentos de argilas para aplicação como material adsorvente

As argilas possuem baixa afinidade para produtos farmacêuticos apolares ou aromáticos e não se espera que haja adsorção de grandes quantidades de produtos farmacêuticos. Porém, modificadas, podem aumentar sua capacidade de adsorção em relação a íons tóxicos, ânions e produtos químicos para impedir sua liberação nas águas subterrâneas, solos e na atmosfera (ZHANG, 2010).

2.8.1. Tratamento térmico

Os testes com tratamento térmico consistem em alterar a composição estrutural cristalina da argila pelo efeito da temperatura afim de aumentar a capacidade de adsorção da argila (SANTOS, 1992). Com vistas a melhorar a capacidade de adsorção, a modificação na argila pode aumentar o seu valor agregado pois são usados especificamente como catalisadores ou como adsorventes. As reações interlamelares que ocorrem nas argilas do grupo das montmorilonitas são restritas a baixas temperaturas porque em altas temperaturas ($> 200^{\circ}\text{C}$) as camadas entram em colapso, destruindo-as. Ao ocorrer a intercalação dos cátions termicamente estáveis, as camadas são separadas. Portanto, varia o espaço entre os pilares, o tamanho dos poros, e estes podem ser ajustados de acordo com a determinada temperatura aplicada (RUPERT *et al.*, 1987; MURRAY, 2000).

2.8.2. Tratamento químico

- Lavada em Água ultrapura:

Segundo Akcay (2004 e 2006), as argilas são excelentes adsorventes devido à sua grande área superficial, estabilidade mecânica, estrutura em camadas e alta capacidade de troca de íons. Portanto, a capacidade de adsorção e a capacidade de troca de íons dependem de suas substâncias químicas e características porosas.

A argila ativada pela lavagem com água de resistividade de $18 \Omega\cdot\text{m}$, chamada ultrapura, tem por característica uma expansão em sua estrutura causada por retenção de água, onde a intercalação da água nos espaços interlamelares solvata os cátions trocáveis que estão localizados entre as camadas.

Ao serem pulverizadas e misturadas com água em quantidade adequada adquirem propriedades plásticas e após a secagem, tornam-se consistentes e rígidas (GOMES, 1988). De acordo com o estudo de Valenzuela-Díaz (1991), a troca de cátions é a principal característica das ativações a partir dos inchaços e têm grande influência para a adsorção podendo alterar propriedades físicas e químicas dos minerais da argila esmectita.

- Ativação ácida:

Segundo, Taylor (1986), o tratamento em ácido sulfúrico ou clorídrico lixivia cátions nas folhas octaédricas e tetraédricas pertencentes às argilas principalmente na esmectita em questão e também dissolvem impurezas e substitui os cátions trocáveis com os íons hidrogênio, abrindo assim mais os sítios ativos, como consequência dessa ação, a carga total negativa, a área de superfície e os diâmetros dos poros aumentam. Este tratamento da ativação do material a partir do ácido em condições específicas, torna a argila mais eficaz na remoção de ânions (ODOM, 1984). A temperatura, o tempo de tratamento e razão ácido/argila são variáveis importantes que devem ser controladas durante o processo de ativação. O tratamento em ácido em condições experimentais específicas, pode ser limitado a troca iônica, ou seja, para não provocar destruição química da estrutura mineral da argila (DIAZ, 2001). Altas concentrações ou valores de pH muito baixos provocam a destruição da camada octaédrica dos argilominerais e consequente diminuição do principal pico a $2\theta = 9^\circ$ (KUMAR, 1995).

- Argila homo-iônica:

Para que os filossilicatos hidrofílicos dos argilominerais se tornem hidrofóbicos, deve haver a troca dos cátions hidratados das intercadas. A troca melhora a interação entre a superfície e o adsorvato e, em geral, é realizada com surfactantes catiônicos formando a argila organofílica (por compostos orgânicos) ou com sais inorgânicos formando a argila homo-iônica (por cloretos de sódio, cálcio e lítio) (RODRIGUES, 2006; PARK, 2002). Essas argilas modificadas têm energia superficial menor e aumentam a distância interlamelar (espaçamento basal) o que facilita a aderência na superfície da argila, pois dependendo da densidade de carga iônica da argila e do cátion do sal inorgânico, tornam-se possíveis diversos arranjos do mesmo, ou seja, quanto mais aderidos estiverem os cátions e quanto maior a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila (KANAPITSAS, 2002; ISHIDA *et al.*, 2000; FISHER, 2003).

2.9. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção consiste em examinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, sendo esses a transferência de massa entre as fases e a reação química (SENGIL; OZACAR, 2005). A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio (DO, 1998). Segundo Ho e Mckay (1998) para projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção é de grande importância conhecer a quantidade de soluto que é retirada da solução com relação ao tempo. Os modelos cinéticos são utilizados para interpretar os dados experimentais, portanto compreende-se que a boa correlação dos dados corresponde ao controle do fenômeno da adsorção (SEKI, 2009). O mecanismo de adsorção em sólidos porosos, segundo Fernandes (2005) e Weber e Smith (1987) depende da velocidade relativa das seguinte quatro etapas:

1. A primeira etapa é o transporte do adsorvato até a superfície externa do adsorvente.
2. O movimento das moléculas do fluido através da interface, ou seja, a difusão externa do adsorvato até a entrada dos poros do adsorvente.
3. Ocorre o transporte do adsorvato da superfície da partícula para os sítios ativos dos poros, chamada difusão intraparticular.
4. Já a etapa final, é o processo de sorção onde ocorre a interação do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente, ligando os poros e os espaços capilares do sólido, assim envolvendo os mecanismos chamados adsorção física, química e troca iônica.

No presente trabalho com o objetivo de investigar a adsorção do composto orgânico, foram adotados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (linearizados e não-linearizados), elovich e difusão-intrapartícula (não-linearizados). Segundo Ho e Mckay (2004), numerosos trabalhos foram realizados com a intenção de formular uma expressão geral em termos cinéticos para o processo de adsorção líquido-sólido. Desta forma, Lagergren em 1898 descreveu o modelo de pseudo-primeira ordem, que é um dos mais utilizados, avaliando a adsorção de solutos em soluções líquidas e apresenta uma relação de proporcionalidade direta em relação à velocidade de remoção do adsorvato e à diferença na quantidade de saturação, como observado na Equação 1 na forma diferencial.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, q_t e q_e representam, respectivamente, as quantidades de sulfanilamida adsorvidas por unidade de massa do adsorvente no tempo t e no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t representa o tempo (min). Este modelo geralmente é mais aplicável para as primeiras horas do processo de adsorção, pois para processos mais extensos em relação ao tempo pode ser considerado ineficiente, e o modelo da adsorção se adapta pela ocupação de apenas um sítio ativo do adsorvente (QIU *et al.*, 2009).

Integrando a Equação 1, entre as condições de contorno ($t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$) e posteriormente rearranjada à forma linear, pode-se obter a Equação 2:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303 t} \quad (2)$$

De acordo com Ho e Mckay (2004), o modelo de pseudo-segunda ordem da cinética de adsorção tem por base a capacidade de adsorção do adsorvente, em que essa capacidade é proporcional ao número de sítios ativos ocupados pelo adsorvente (um ou mais sítios). Aborda a velocidade da reação dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Pseudo-segunda Ordem pode ser caracterizada onde o adsorvato ocupa o adsorvente por dois ou mais sítios ativos. O modelo pode ser observado pela Equação 3 na forma diferencial.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Sendo k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min^{-1}). Na Equação 1 de pseudo-primeira ordem tem-se a relação que a taxa de adsorção global é proporcional a diferença da fase fluida no equilíbrio e concentração da fase fluida em qualquer tempo, já para a Equação 3 faz-se a relação que a taxa é o quadrado desta diferença das concentrações.

Integrando-se a Equação 3 e aplicando as mesmas condições de limite do modelo de pseudo-primeira ordem, temos a Equação 4 não-linearizada.

$$q_t = \frac{(q_e^2 k_2 t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4)$$

Rearranjando, obtém-se a forma linearizada apresentada na equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

O modelo de Elovich, apresentado por Zeldowitsch em 1934, tem por característica descrever a cinética em duas etapas, uma rápida e uma lenta. A etapa lenta do processo se refere à difusão do composto para o interior e exterior dos microporos do adsorvente e a etapa rápida relaciona à quantidade de sítios acessíveis do adsorvente. Este modelo pode ser representado pela Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad (6)$$

Em que α representa a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) quando o tempo tende a zero e β uma constante relacionada a superfície recoberta e a energia de ativação por quimissorção (mg g^{-1}) (FERNANDÉZ-BAYO *et al.*, 2008; QIU *et al.*, 2009). Integrando-se a Equação 6 e aplicando as mesmas condições de limite anteriormente, têm-se a Equação 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (7)$$

Um modelo de difusão intra-partícula demonstrado pela Equação 8, também foi usado neste estudo pois os modelos anteriores não conseguem identificar o mecanismo de difusão e por isso este se faz necessário.

$$q_t = k_d \cdot t^{\frac{1}{2}} + Ci \quad (8)$$

Onde Ci é a constante relacionada com a resistência a difusão (mg g^{-1}) e k_d coeficiente ou constante de velocidade de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$). A partir da multilinearidade que este modelo apresenta, têm-se o processo ocorrendo numa primeira etapa onde o adsorvato difunde através da solução para a superfície externa do adsorvente, numa segunda etapa que seria uma etapa limitante do processo difusão no soluto e uma terceira e última etapa demonstrando a fase de equilíbrio final (ONAL *et al.*, 2007).

2.10. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos que apresentam quantidade adsorvida pelo adsorvente, em função da concentração da fase fluida quando se alcança o equilíbrio do processo, e estes são expressos através de gráficos (TAN *et al.*, 2007). As isotermas possibilitam examinar como ocorre a interação adsorvente-adsorvato a partir do valor específico de temperatura, do pH da solução, da extensão

da adsorção (mono ou multicamadas) e da faixa de concentração do adsorvato (KYARIAKOPOULOS *et al.*, 2005.). Indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto para a otimização do sistema de adsorção, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. São influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica na estrutura do adsorvente que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (GONÇALVES, 2010).

O formato da curva de isoterma pode ser observado pela Figura 4, possibilitando obter informações sobre o processo. Pode-se observar que as isotermas lineares passam pela origem e implicam em uma proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a sua concentração no fluido.

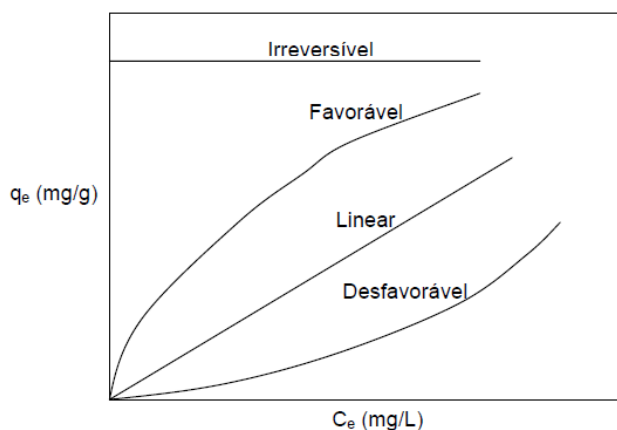


Figura 4 - Isotermas de adsorção. Fonte: Do (1998), adaptada pelo autor.

Segundo Do (1998), a isoterma é dita favorável quando a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Classifica a isoterma irreversível quando a quantidade adsorvida é máxima e independe da concentração do adsorvato no equilíbrio e a isoterma desfavorável quando só há aumento significativo da capacidade adsorvida para situações em que a concentração de adsorvato em solução é elevada. Desta forma, as isotermas que se destacam nesse estudo de adsorção da sulfanilamida com a argila esmectita são: Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir (1918) é caracterizado para a adsorção que ocorre em sítios uniformes, considerando a ocorrência em uma superfície do adsorvente homogênea constituída por um número finito de sítios de adsorção com limitação adsorptiva, em

que cada sítio tem capacidade de adsorver apenas uma molécula (superfície sólida é uma monocamada). Os sítios possuem a mesma energia adsortiva e não há interações entre as moléculas vizinhas dos sítios (FRANCISCHETTI, 2004; BRANDÃO, 2006). A partir destas considerações, o modelo matemático pela isoterma de Langmuir pode ser representado pelas Equações 9 e 10 em sua forma não-linearizada e linearizada, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot C_e \quad (10)$$

Sendo C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode adsorver (mg g^{-1}) e K_L a constante equilíbrio relativa à energia livre de adsorção (L mg^{-1}) (HAMDAOUI *et al.*, 2007). Quando a adsorção é muito intensa q_e é equivalente $q_{m\acute{a}x}$ (WEBER *et al.*, 1991). Para avaliar o grau de evolução do processo de adsorção é necessário identificar o fator de separação adimensional, denominado por R_L , apresentado na Equação 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (11)$$

Sendo, C_0 a concentração inicial da solução. A isoterma apresenta-se desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$, e irreversível quando $R_L = 0$ (MALKOC *et al.*, 2007).

O modelo de Freundlich considera uma heterogeneidade dos sítios nas superfícies reais, que corresponde a uma distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reação de adsorção quando aplicados a materiais porosos adsorvendo em meio líquido. Admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato, e, portanto considera-se a existência de uma estrutura em multicamadas que não prevê a saturação da superfície. Este modelo descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração, mas em processos de adsorção em concentrações de valores maiores, esta equação apresenta limitações (FREUNDLICH, 1906; BRANDÃO, 2006). O modelo Freundlich é determinado pela Equação 12 e sua linearização pela Equação 13.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log c_e \quad (13)$$

Sendo K_F a constante que indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente neste modelo ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n a constante de Freundlich que indica a intensidade de adsorção, isto é, que relacionada à heterogeneidade da superfície. Quando $n > 1$, isotérmica favorável, onde K_F diminui com a concentração de solução à medida que os centros ativos de maior energia ficam ocupados. Quando $n < 1$, K_F aumenta com o aumento da concentração da solução, refletindo assim um carácter hidrofóbico da superfície após a formação da primeira camada, logo desfavorável. Por outro lado, quando o valor de $n = 1$, a isotérmica torna-se linear, o que representa normalmente fenômenos de adsorção ou fenômenos de partição de solutos orgânicos em matéria orgânica (LAZARIDIS, 2003; WEBER *et al.*, 1991).

O modelo de Temkin é caracterizado por dois parâmetros e leva em consideração as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação até uma energia máxima de ligação, e ainda este modelo é desconsiderado para concentrações extremamente baixas e extremamente altas (NASCIMENTO, 2014). Desta forma, assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (AHARONI; UNGARISH, 1977). A Equação 14 apresentam a equação de Temkin.

$$q_e = \frac{R.T}{b} \ln(a_T \cdot C_e) \quad (14)$$

Onde a constante Temkin, b , se relaciona ao calor de adsorção e com o aumento da temperatura o processo é considerado endotérmico. A constante a_T é chamada de constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}) e correspondente à energia máxima de ligação. T , temperatura do processo (Kelvin) e R a constante universal dos gases (cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Muitos fatores que participam da complexidade dos sistemas em meio líquido não são considerados no desenvolvimento do modelo. Estes fatores são o pH, a organização das moléculas na superfície do adsorvente e até mesmo a solubilidade do soluto no meio líquido (NASCIMENTO 2014).

2.11. Termodinâmica do processo de adsorção

A termodinâmica é a parte das ciências físicas que examina as variações energéticas a partir de transformações físicas e/ ou químicas. O fluxo de energia entre o sistema e vizinhança pode ser empregado como critério de espontaneidade. Desta forma, quando a energia deixa o sistema o processo é chamado de exergônicos ($\Delta G < 0$) caracterizando como processos espontâneos. Já para o sistema que absorve energia são chamados de processos endergônicos ($\Delta G > 0$), ou seja, o processo é não espontâneo (NASCIMENTO, 2014). A partir de uma determinada temperatura absoluta, T (Kelvin), a variação da energia livre de Gibbs, ΔG_{ads} , pode ser expressa pela segunda lei da termodinâmica, onde é possível relacionar ΔG com as variações de entalpia (ΔH_{ads}) e entropia (ΔS_{ads}), conforme Equação 15.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (15)$$

Na adsorção, forças atrativas atuam de modo a permitir o recobrimento de uma dada superfície por espécies afins (adsorvatos), de modo a haver sempre liberação de energia. O equilíbrio termodinâmico é controlado pela seletividade do adsorvente e pela seletividade cinética, ou seja, pela difusão da fase fluida nos poros do adsorvente (SCHEER, 2002). Como visto anteriormente, quando as forças envolvidas no processo forem fracas (forças de Van der Waals), a adsorção é dita física ou fisissorção, e a energia liberada pelo sistema é pequena, da mesma ordem de grandeza de uma condensação (ATKINS, 2008). Desta maneira, pode-se identificar que a entalpia de adsorção, medida através da variação da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, assume valores de $\Delta H_{ads} < 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$, podem ser indicativos de uma fisissorção. Quando apresentam valores de $\Delta H_{ads} > 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$, entende-se que ocorre rompimentos e formações de ligações químicas, classificando como quimissorção. Além disso, caracteriza-se em valores $\Delta H_{ads} < 0$ (valores negativos) quando há liberação de energia do sistema, processo exotérmico, e $\Delta H_{ads} > 0$ (valores positivos), processo endotérmico, quando há absorção de energia. A entropia quando apresenta-se $\Delta S_{ads} > 0$ (valores positivos), indica mudanças estruturais no sistemas ou seja, mudanças de estrutura entre adsorvato e adsorvente (ligação química) (NASCIMENTO, 2014).

Com isso, a variação da energia livre de Gibbs indica o grau de espontaneidade do processo adsorativo. O quanto mais energeticamente favorável é o processo de

adsorção mais espontâneo o processo, ou seja, mais negativo o ΔG . Para determinar o ΔG utiliza-se a equação de Van't Hoff, representada pela Equação 16, em que k_{ads} é a constante de equilíbrio termodinâmico ($L\ g^{-1}$) e R é a constante dos gases ideais.

$$\Delta G = -R.T.\ln(k_{ads}) \quad (16)$$

Rearranjando as Equações 15 e 16, têm-se a relação entre a energia livre de Gibbs com a entalpia e entropia é expressa pela Equação 17.

$$\ln(k_{ads}) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{R.T} \quad (17)$$

Desta forma para identifica o valor da constante de K_{ads} , usa-se a relação da sorção linear da Equação 18.

$$Q_e = k_{ads} \cdot C_e \quad (18)$$

onde Q_e é a quantidade da substância adsorvida na argila no equilíbrio de adsorção ($mg\ g^{-1}$), C_e a concentração da substância na fase aquosa na adsorção no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$). Uma regressão linear dos valores de Q_e versus C_e é obtida para diferentes temperaturas podendo identificar o valor da inclinação sendo os valores de K_{ads} . Desta forma, ao fazer um gráfico de $\ln K_{ads}$ em função de $1/T$, obtém-se também por regressão linear, os valores de ΔH e ΔS , indicando se o processo é endotérmico ou exotérmico e o grau de liberdade na interface sólido-líquido durante a adsorção, respectivamente (NASCIMENTO, 2014).

2.12. Técnicas de caracterização de materiais

2.12.1. Ponto de carga zero (PCZ)

Segundo SPOSITO (2008), o ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao valor de pH no qual a carga total do material na superfície é zero, isto é, quando um sólido apresenta carga eletricamente nula em que número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas, portanto neste valor de pH não existe carga relativa aos íons adsorvidos na camada difusa. De acordo com Silva *et al.* (2010), quando o pH da solução $< pH_{PCZ}$ do material sólido a superfície estará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução $> pH_{PCZ}$ do material sólido a superfície estará carregada negativamente.

2.12.2. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A troca de íons envolve ânions ou cátions da solução da argila que são adsorvidos em uma superfície carregada positivamente (capacidade de troca aniônica, CTA) ou negativamente (capacidade de troca catiônica, CTC). A capacidade de troca catiônica pode variar de acordo com o tempo de contato, pH e concentração íon em solução (CALVET, 1989; MEURER, 2000). Capacidade de troca de cátions das argilas podem ter modificações de acordo com os processos físicos (ativação térmica) ou químicos (ativação ácida). Esses processos promovem destruição das lamelas, eliminação de impurezas e alterações da composição química e estrutural da argila, como consequência gera uma diminuição ou um aumento da área superficial, porosidade e no número de sítios ativos ácidos, dependendo da intensidade do tratamento (LENARDA, 2007). Com fundamento em Sparks, 2003, a CTC está diretamente relacionada à atividade da argila, sendo assim quando a CTC é alta, a argila apresenta alta atividade, e quando a CTC é baixa apresenta baixa atividade. Com relação a atividade normal de uma argila pode-se compreender de acordo com o índice de atividade de Skempton, na Tabela 2, que classifica os minerais do solo.

Tabela 2 – Capacidade de troca catiônica de argilominerais

Mineral	CTC (meq/100g)
Caulinita	2 - 15
Haloisita	10 – 40
Montmorilonita sódica	80 – 150
Montmorilonita cálcica	40 – 70
Vermiculita dioctaédrica	10 – 150
Vermiculita dioctaédrica	100 – 200
Mica muscovita	10 – 40
Mica biotita	10 – 40
Clorita	10 - 40

Fonte: Sparks, 2003 adaptado com Keller, 1982.

Segundo os estudos de Casanova (1986) e Pejon & Zuquette (1992), um método eficiente para adquirir a capacidade de troca em argilas é o método de adsorção de azul de metileno (AAM), que relatam que se trata de um método simples, rápido e possui boa reprodutibilidade.

2.12.3. Difração de raios-X (DRX)

O método de Difração de Raios-X para as argilas é de grande importância por possuir o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos argilominerais, caracterizando os minerais. Isso é possível, pois o difratômetro de raios-X é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas. Segundo Callister (2002), este método considera dois ou mais planos de uma estrutura cristalina e a diferença de caminho percorrida pelos Raios X e o comprimento de onda da radiação incidente que são necessários para que ocorra a difração dos sólidos. Essa condição é expressa pela Lei de Bragg, que consiste na Equação 19.

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (19)$$

Sendo, n representando número inteiro de ondas ou uma ordem de difração, λ é comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interplanar para o conjunto de planos e θ ângulo de incidência dos raios X. Desta forma, os picos de alta intensidade surgem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos. A partir de programas especializados é possível realizar a análise dos espectros e a quantificação dos elementos adquiridos pelo equipamento de DRX. Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da DRX baseia-se numa análise química que reportaria os elementos químicos presentes no material e na forma como eles estão ligados. Porém na caracterização de argilas existe um elevado teor de quartzo e sua facilidade de orientar-se pode adquirir picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases (LANGFORD; WILSON, 1978).

2.12.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura faz necessário para identificar a morfologia das argilas, determinando o tamanho e a forma das partículas. Porém, essa análise pode também gerar informações da composição das partículas através de um acessório acoplado no equipamento que realiza a análise da energia produzida pela interação dos elétrons com a matéria permitindo a identificação da porcentagem dos elementos (VIDAL, 2015b).

3 OBJETIVO

- Geral

Medir a eficiência do processo de adsorção da sulfanilamida em solução aquosa no adsorvente argilomineral do tipo esmectita com diferentes tipos de modificações.

- Específicos

1. Avaliar os diferentes tipos de adsorvente na remoção do adsorvato e a influência do pH para a solução.
2. Identificar e quantificar a substância sulfanilamida antes e após a adsorção, determinando qual dos adsorventes tratados apresenta o melhor desempenho na remoção da sulfa;
3. Medir a capacidade de adsorção da sulfanilamida em todos os adsorventes a partir das cinéticas de adsorção determinando os parâmetros de constante de velocidade de reação e quantidade máxima adsorvida;
4. Realizar estudos de isotermas de adsorção e identificar seus parâmetros a partir do material considerado o melhor adsorvente;
5. Avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção, bem como os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia de Gibbs na condição ótima de estudo.
6. Compreender o processo de adsorção a partir da caracterização da estrutura da argila.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios de adsorção utilizou-se argila esmectita comercial como adsorvente, com características específicas de granulometria devido à influência da granulometria para a adsorção, utilizando-a *in natura* e com modificação física e química. A solução de sulfanilamida utilizada como adsorvato foi de grau analítico, com propriedades física e química descritas na Tabela 2, solução denominada efluente sintético.

4.1. Tipos de tratamento na argila

4.1.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico na argila foi feito em uma mufla com quatro condições de temperatura diferentes, de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C, considerando os testes de duração por 2 horas para cada temperatura. Com esse estudo de temperaturas, pode-se observar a melhor temperatura de calcinação a ser trabalhada.

4.1.2. Tratamento químico

Os tratamentos químicos realizados foram uma lavagem em água ultrapura, ativação ácida e uma ativação com sal inorgânico.

- Lavagem em Água ultrapura

Os experimentos foram realizados adicionando 20 g da esmectita *in natura* em 200 mL de água ultra pura, em seguida agitou-se num banho por 24h. Posteriormente, retirando o sobrenadante por filtração e descartando-o, a parte sólida foi separada e colocada para secagem a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e posteriormente utilizada para os experimentos de adsorção.

- Ativação ácida:

Os experimentos foram realizados com a esmectita *in natura* e com aquela lavada em água ultrapura a partir do método realizado por Pereira (2008), em que preparou-se 250 mL de solução 3 mol L⁻¹ de HCl e adicionou-se a 20 g de cada, em seguida agitou-se num banho por 24h. Posteriormente, retirando o sobrenadante com a filtração e descartando-o, realizou-se a lavagem do sólido com água ultrapura para eliminar a presença do cloreto (Cl⁻) na solução. Esta ausência do Cl⁻ pode ser obtida realizando o teste negativo para Cl⁻ com 0,01 mol L⁻¹ de nitrato de prata (AgNO₃), ou seja, quando não houver mais precipitação na solução lavada com água, significa que Cl⁻ está ausente no sólido. A parte sólida coletada é colocada para secagem a 80 °C ± 5°C e por fim utilizada para o experimento de adsorção em diferentes soluções de pH.

- Argila homo-iônica:

No presente estudo realizou-se a troca de cátions presentes na argila pelo cátion sódio (Na), de modo a tornar o espaçamento interlamelar mais homogêneo e regular ao longo de sua extensão. Com base em Rodrigues (2004), as amostras foram submetidas a um tratamento com cloreto de sódio (NaCl), de modo a torná-las o mais sódica possível. Esta ativação foi realizada dispersando-se uma amostra da argila *in natura* em solução de NaCl 1 mol L⁻¹, segundo a relação 10 g de argila para 100 mL de solução de sal, à temperatura ambiente, e sob agitação por 24h. Ao final do período de agitação, a dispersão foi separada por filtração e centrifugação e em seguida realizou-se uma lavagem do sólido com água aplicando o teste negativo para Cl⁻, o mesmo aplicado na ativação ácida. Posteriormente, o material sólido foi levado à estufa com 80 °C ± 5°C e por fim utilizada para o experimento de adsorção.

4.2. Caracterização da argila esmectita

4.2.1. Ponto de carga zero (PCZ)

De acordo com o método de Regalbuto e Robles (2004), o valor de PCZ foi adquirido utilizando 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L⁻¹, sob onze diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), ajustados com soluções de HCl ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L⁻¹. Após 24 h de equilíbrio em banho termostático, sob repouso, a 25 °C ± 2°C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

4.2.2. Capacidade de troca catiônica (CTC)

De acordo com Casanova (1986) e Pejon & Zuquette (1992), o método de adsorção por azul de metileno baseia-se na titulação de uma suspensão de 0,5 g de argila (peneiradas primeiramente) e 300 mL de água com solução de azul de metileno 0,01 mol L⁻¹, sob agitação constante. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, após a adição de 2 mL da solução de corante em 5 minutos de agitação, retira-se uma gota de suspensão (água+ argila + corante) e transfere-se posteriormente para um papel filtro. O ponto de viragem é dado quando a mancha formada pela difusão da gota no papel apresentar uma aura azul clara, pois desta forma encontrará em excesso. O valor de CTC pode ser determinado utilizando-se a Equação 20.

$$CTC = \frac{V.C.100}{m} \quad (20)$$

Sendo, *CTC* a capacidade de troca de cátions em meq/100g, *V* volume da solução de AAM gasto para atingir o ponto de viragem (mL), *C* concentração de azul de metileno (0,01 mol L⁻¹) e *m* a massa da amostra (g). Desta forma quanto maior a capacidade de troca melhor a interação eletrostática dos antimicrobianos e das superfícies da argila (THIELE BRUHN, 2004).

4.2.3. Difração de raios-X (DRX)

A análise do argilomineral para a determinação da cristalinidade foi feita com um difratômetro de raios-X. As amostras analisadas das argilas *in natura* e com tratamentos, inicialmente, com específica granulometria foram secas e moídas em almofariz de porcelana. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e o equipamento utilizado foi o Sistema de difração D8-Discover. As análises foram realizadas na radiação CuK α (1,5418 Å) com velocidade de varredura 1° min⁻¹, no intervalo 2 θ de 5° a 80°, modo contínuo e passo 0,02°.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

As micrografias foram adquiridas pelo microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6010LA no laboratório de Microscopia eletrônica de Varredura no Núcleo de Microscopia e microanálise da UFV. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro por um metalizador Quorum Q150R S, fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono, realizando também microanálises por EDS.

4.3. Análise da adsorção

Inicialmente, foram realizados testes iniciais na argila *in natura* triturada e sem referência granulométrica para caracterizar a adsorção numa faixa de pH da solução de SAA. Colocou-se 1 g da argila comercial triturada em cada frasco de Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se em cada frasco um volume de 50 mL da solução de 500 mg.L⁻¹ de Sulfa aproximadamente, em água ultrapura com resistividade de 18 Ω .m utilizando ultrassom para solubilização completa da sulfa, sem variar o pH da água e variando o pH em 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; e 12,0. Em seguida, e para todos os experimentos deste trabalho, os frascos foram agitados a 100 rpm em um agitador orbital por cerca de três horas e posteriormente as soluções foram filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, equipado com cubeta de quartzo de 1,0 cm

e comprimento de onda de excitação para a SAA específico, utilizando o espectrofotômetro Genesys 10S UV-vis da Thermo Scientific no laboratório de Química 3 da Universidade Federal do Espírito Santo. Quantifica-se essas concentrações pelo método da curva de calibração, utilizando 6 soluções padrão, dentre as quais foram 1, 2, 4, 6, 8 e 10 ppm, adquirindo um coeficiente de determinação em R^2 próximo a 0,99.

As quantidades de sulfanilamida adsorvidas pela argila são determinadas pela Equação 21.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (21)$$

Onde, q_e é a quantidade de sulfanilamida adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_0 e C_e representam, respectivamente, a concentração inicial e a de equilíbrio da sulfanilamida (mg L^{-1}), V representa o volume da solução (L) e m representa a massa do adsorvente (g). E a remoção de sulfanilamida no processo pode ser expressa pela Equação 22:

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (22)$$

Essas expressões demonstram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, a uma dada temperatura (LETTERMAN, 1999). Desta forma, caracterizou-se os melhores valores de pH para a argila *in natura* identificando uma condição preliminar da capacidade de adsorção.

4.3.1. Estudo da influência do tratamento térmico no material

De acordo com essas condições, como adsorventes da ativação térmica da argila foi utilizada a argila esmectita comercial *in natura*, tratada com 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C, utilizando-se 1 g de cada argila. Estes experimentos assim como os demais foram conduzidos em batelada à temperatura ambiente.

4.3.2. Estudo da influência da massa do adsorvente no processo de adsorção

Posteriormente, a argila foi passada em peneira entre 48 e 100 mesh e em todo o trabalho foi utilizada nessa granulometria. Foram realizados experimentos de adsorção, afim de identificar a melhor capacidade de adsorção em diferentes massas

do adsorvente *in natura* utilizando a solução de SAA sem a variação do pH. Desta forma, foram utilizadas para o processo de adsorção diferentes massas (0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1,0 g a 1,5 g) da argila sem tratamento e em seguida conduzidas para a análise.

4.3.3. *Análise da adsorção de sulfanilamida em função do pH da solução*

Preparou-se uma solução de SAA em cada valor de pH adquirindo as medidas do pH antes da solubilização, após a solubilização e após a adsorção. Para obtenção da solubilização completa da substância foi necessário o auxílio de uma lavadora ultrassônica Digital Soniclean 15 do modelo Sanders. A partir de cada valor de pH de análise têm-se a relação dos valores de excitação do comprimento de onda máximo adquirido pelo espectrofotômetro UV-vis. Das soluções solubilizadas, realizou-se as adsorções na argila *in natura*, em diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 e sem variar o pH da água), ajustados com soluções de HCl ou NaOH em 0,1 mol L⁻¹ e obteve-se as concentrações de cada solução. O experimento de adsorção foi realizado em triplicata, quantificando a quantidade adsorvida por unidade de massa de argila (Equação 21) e sua remoção do processo (Equação 22) para cada pH. As soluções que apresentaram melhor capacidade de adsorção foi colocada para adsorver com os diferentes tipos de tratamento físico e químico. Os diferentes tipos de adsorventes utilizados foram os tratados com uma lavagem em água, ativados com ácido HCl 3 mol L⁻¹, lavados com água e seguidos da ativação com ácido HCl 3 mol L⁻¹, ativados termicamente (das melhores condições de temperatura adquirida no teste preliminar) e por fim tratado quimicamente com NaCl 1 mol L⁻¹.

4.3.4. *Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.*

Após definido o tipo de adsorvente e a solução a serem estudados no processo de adsorção foi determinado o tempo de equilíbrio das melhores condições, assim como dos parâmetros cinéticos envolvidos. Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada agitados a 100 rpm em um agitador Shaker. As amostras foram solução são retiradas em intervalos de tempo pré-fixados (1-360 min), em triplicatas. As amostras foram filtradas e em seguida quantificadas por Espectroscopia UV/visível a fim de se

determinar a capacidade de adsorção em função do tempo para cada ensaio. Os dados experimentais no ensaio cinético são investigados pela cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, elovich e difusão intra-partícula.

4.3.5. *Isotermas de adsorção*

O método foi realizado pelo melhor adsorvente adquirido adicionado em 20 frascos de Erlenmeyer 125 mL juntamente com o volume de solução de adsorvato em melhor condição de processo. A isoterma foi estudada em uma faixa de concentração de 10 a 4000 mg L⁻¹ sob temperatura ambiente utilizando o tempo de equilíbrio visto pelas cinéticas de adsorção. Em seguida, as amostras foram filtradas e analisadas no UV/vis adquirindo a concentração de equilíbrio e as capacidades de adsorção para cada concentração fornecendo a quantidade máxima de SAA do processo de adsorção por unidade de massa de adsorvente.

4.3.6. *Termodinâmica da adsorção*

A termodinâmica correspondente a parâmetros, incluindo a mudança de energia livre de Gibbs, mudança de entalpia e mudança de entropia foram identificados de acordo com o estudo do equilíbrio para a temperatura estudada. Realizou-se o experimento de isotermas de adsorção em outras temperaturas a fim de investigar a influência da mesma para o processo da adsorção. O procedimento de isoterma foi realizado nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C, sob as próprias condições otimizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Experimentos iniciais

No primeiro momento avaliou-se a influência do tratamento térmico da argila na capacidade da adsorção da sulfanilamida. Os resultados experimentais permitiram identificar uma condição preliminar do processo de adsorção no material *in natura* e com modificação física. Para a realização dessa avaliação, inicialmente determinou-se os valores de quantidade de sulfanilamida adsorvida por unidade de massa da argila (Q_e) e sua % de remoção em diferentes valores de pH para a argila *in natura* triturada em um único experimento, utilizando as Equações 21 e 22, respectivamente. No gráfico da Figura 5 pode ser observado o comportamento do Q_e e % de remoção utilizando soluções de sulfanilamida nas concentrações de 500 mg L^{-1} em diferentes valores de pH.

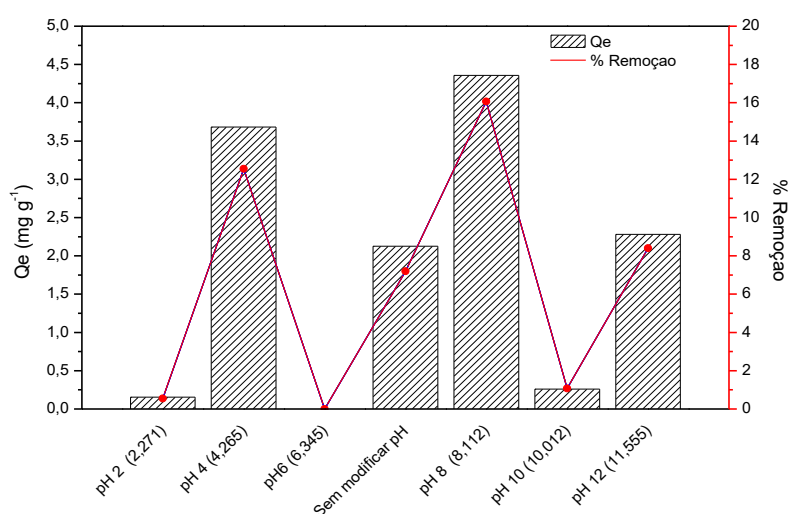


Figura 5 - Relação da adsorção de 50 mL de solução de SAA 500 mg L^{-1} , em diferentes pH,

O valor de pH está associado a ionização da molécula da sulfanilamida e, consequentemente, pode influenciar na interação entre a molécula e a superfície do adsorvente. Uma vez ionizadas, as espécies carregadas poderão possuir maior ou menor afinidade com o adsorvente, dependendo da natureza das cargas presentes na superfície do material. Na Figura 5 observou-se que a alteração do pH da solução resultou na alteração da quantidade de sulfanilamida adsorvida. As soluções em pH 4 e pH 8 apresentaram os maiores valores de Q_e ($3,68 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,35 \text{ mg g}^{-1}$,

respectivamente) e maiores valores de % remoção (12,54 % e 16,06 %, respectivamente) em relação ao solução sem modificar o pH (Q_e 2,12 mg g⁻¹ e 7,19 % de remoção). Portanto, essas condições de pH proporcionaram melhor interação entre adsorvato e adsorvente e, conseqüentemente, as melhores capacidades de adsorção.

5.1.1. Influência do tratamento térmico do material

O processo de adsorção em função dos diferentes tratamentos térmicos realizados na argila foi investigado somente nesses valores de pH (4 e 8), e os resultados obtidos para um único experimento estão mostrados no gráfico da Figura 6.

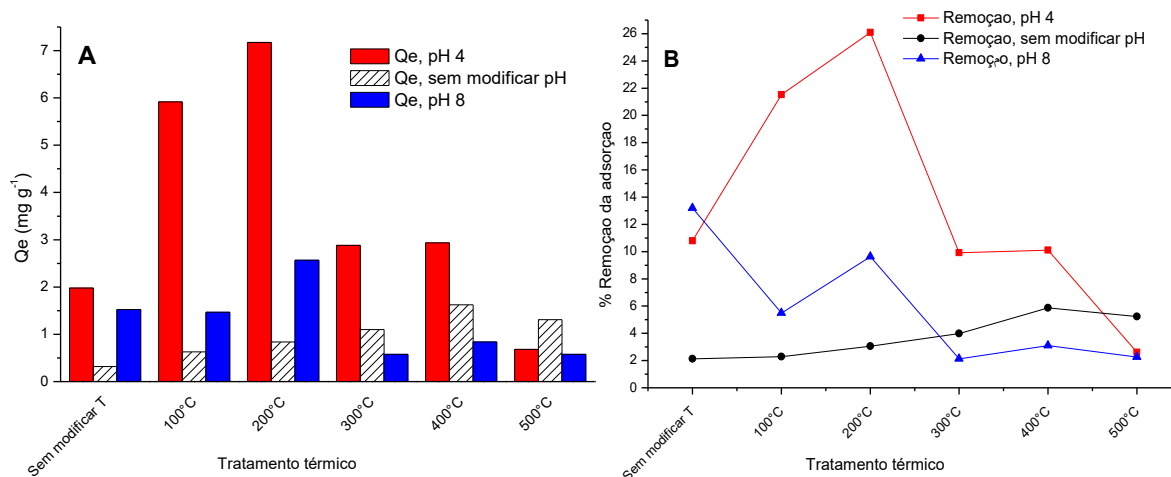


Figura 6 - Quantidade adsorvida de SAA (A) e % de remoção (B) na adsorção de 50 mL de solução de SAA 500 mg L⁻¹ (em pH 4, pH 8 e sem modificar o pH) com argilas tratadas a diferentes temperatura.

A relação entre capacidade de adsorção e os diferentes tratamentos térmicos realizados na esmectita. As argilas tratadas termicamente a 100 e 200 °C apresentaram os maiores valores de Q_e (5,91 mg g⁻¹ e 7,17 mg g⁻¹, respectivamente) (Figura 6.A) e valores de % de remoção (21,52 % e 26,09 %, respectivamente) (Figura 6.B) em pH 4. O tratamento térmico na argila não proporcionou mudança na capacidade de adsorção da sulfanilamida em solução de pH 8 em comparação com a argila *in natura*. Além disso, o tratamento térmico da argila em temperaturas superiores a 200 °C não conferiu propriedades estruturais que favorecessem o processo de adsorção do fármaco. Em altas temperaturas ocorre uma destruição da

estrutura da argila, o que levaria a uma queda da capacidade de adsorção das espécies em solução aquosa. Por outro lado, no tratamento térmico da esmectita realizado em temperaturas menores ocorre a intercalação dos cátions termicamente estáveis, os quais modificam a estrutura da argila alterando os espaços interlamelares e os poros da superfície e, como consequência, aumentam a capacidade de adsorção do material (MURRAY, 2000).

5.1.2. Análise do processo de adsorção em diferentes massas da argila

Essa análise tem o intuito de avaliar o processo de adsorção em função da quantidade de adsorvente utilizada e, assim, definir a massa do adsorvente *in natura* que apresenta melhor capacidade de adsorção, a partir da solução de SAA sem modificar o pH. A influência da massa do adsorvente na capacidade de adsorção está expressa na Figura 7.

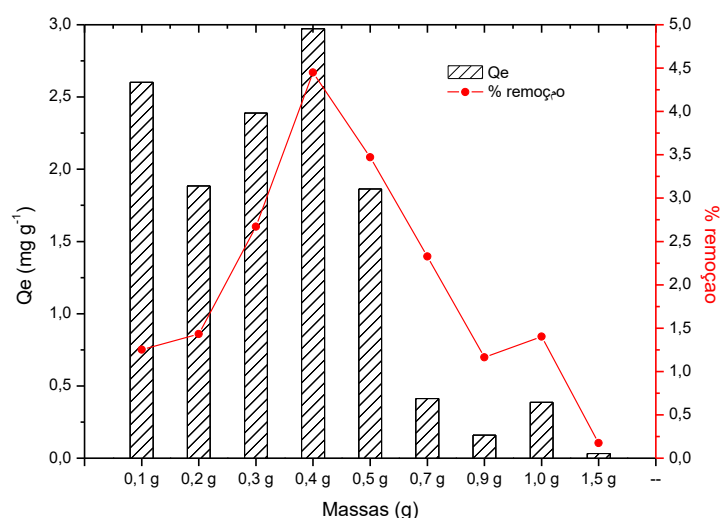


Figura 7 - Análise da capacidade de adsorção para 50 mL da solução de 500 mg L^{-1} da SAA (sem modificação do pH) em diferentes massas da argila *in natura*.

Os resultados experimentais mostraram a quantidade da SAA adsorvida por unidade de massa do adsorvente e sua % remoção para cada valor de massa de argila sem tratamento investigada e, como pode ser visualizados na Figura 7, a massa de argila de 0,4 g apresentou maior valor de Q_e ($2,97 \text{ mg g}^{-1}$) e % de remoção (4,45 %).

Outro aspecto observado nesse experimento foi a concentração da solução de SSA utilizada, a qual foi de 500 mg L^{-1} . De acordo com os resultados obtidos, verificou-se

que valores menores de concentrações poderiam ser utilizados, uma vez que os valores de Q_e variaram entre 0,25 e 3,0 mg g⁻¹. Dessa forma, os experimentos de adsorção posteriores serão executados com soluções de SAA na concentração de 100 ppm, a qual é adequada para se atingir o estado de equilíbrio de adsorção em uma massa de 0,4 g de adsorvente. Portanto, será utilizado para os experimentos posteriores, um volume de 25 mL da solução de 100 mg L⁻¹ e 0,2 g do adsorvente.

5.2. Experimentos de adsorção em batelada

5.2.1. Influência do pH na adsorção

A análise de pH é de fundamental importância na adsorção, pois promove modificações nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, influencia na solubilidade das espécies presentes na solução e modifica a estrutura de moléculas devido à ionização permitindo as diferentes interações (SOUSA, 2015). Devido a essa considerável influência que o pH exerce nos processos de adsorção, foi necessário realizar um estudo mais detalhado das quantidades adsorvidas da SAA em função do pH. Inicialmente realizou-se uma caracterização da solução do fármaco nos diferentes valores de pH. Na Figura 8 estão mostrados os espectros de absorção na região do UV-vis da solução de SAA em diferentes valores de pH e suas características moleculares observada na Figura 9.

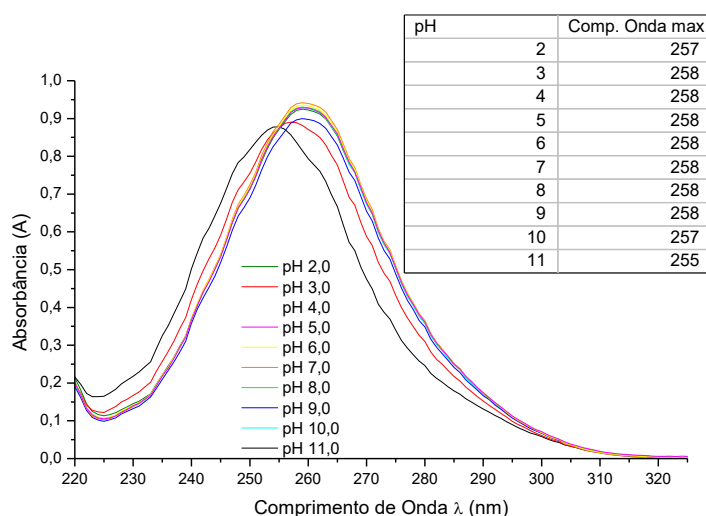


Figura 8 - Espectro de absorção na região do UV-vis da solução de sulfanilamida em diferentes valores de pH.

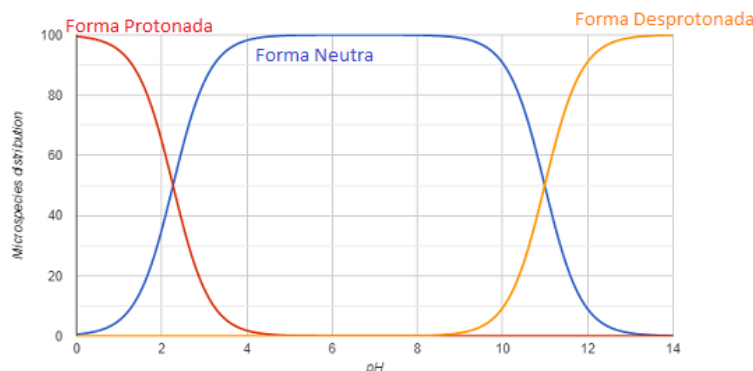


Figura 9 - Distribuição da estrutura da sulfanilamida em função do pH.

Fonte: Chemicalize, 2018.

Desta forma, é possível notar que a partir da solubilização na molécula da sulfa em relação ao pH podem existir diferentes estruturas moleculares, constado pelos valores de comprimento de onda máximo adquiridos (Figura 8), assim como a distribuição da estrutura molecular para cada pH (Figura 9). Os valores de pH entre pK_{a1} e pK_{a2} deste fármaco (Tabela 1), respectivamente, 2,27 e 10,99, apresentam mesmo comprimento de onda máximo de 258 com uma forma molecular neutra, exceto para o pH 10 que encontra-se com valor máximo em 257 nm justificado pela Figura 9 onde apresenta uma pequena distribuição das espécies na forma desprotonada (cargas negativas). Enquanto que em valores abaixo do pK_{a1} a forma molecular da sulfa encontra-se protonada (cargas positivas) apresentando comprimento de onda máximo em 257. Em valores de pH acima do pK_{a2} nota-se uma forma estrutural da sulfa desprotonada com valor de comprimento de onda máximo diferente da forma molecular neutra (255 nm para pH 12). Portanto, para cada valor de pH, a sulfa permite interações moleculares diferentes sendo essas por ligações de hidrogênio (de acordo com o hidrogênio ligado ao grupamento amino), eletrostática (interações íon-dipolo entre o grupo funcional protonado ou desprotonado e dipolo-dipolo na forma molecular neutra) e interações de Van der Waals (interações da estrutura apolar da molécula).

Com isso, a Figura 10 permite verificar a relação em triplicata da análise da solubilização da molécula de sulfanilamida nos valores de pH utilizados em diferentes etapas: antes da solubilização da SAA, após a solubilização (antes do processo de adsorção) e após a adsorção com a argila.

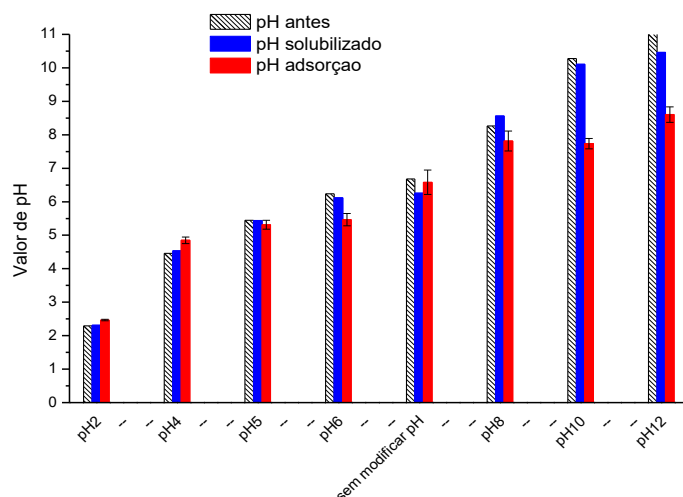


Figura 10 - Representação da alteração do pH dentre as soluções de SAA antes e após a solubilização e após o processo de adsorção na argila.

Os resultados permitiram identificar que em altos valores de pH (em pH 10 e 12) ocorreram uma diminuição em seu valor referente após o equilíbrio de adsorção, alterando o valor do pH inicial trabalhado, ou seja, confirmando que estas condições não são viáveis para trabalhar como visto nos experimentos inicial, devido a instabilidade da solução. Já para os valores de pH inferiores a 10, não ocorreram mudanças significativas dos valores antes e após o processo de adsorção. Os valores de quantidade máxima de adsorção do antibiótico, em diferentes pH por unidade de massa de argila sem tratamento térmico, podem ser visualizados no gráfico da Figura 11 e a % de remoção do processo adsorptivo na Figura 12.

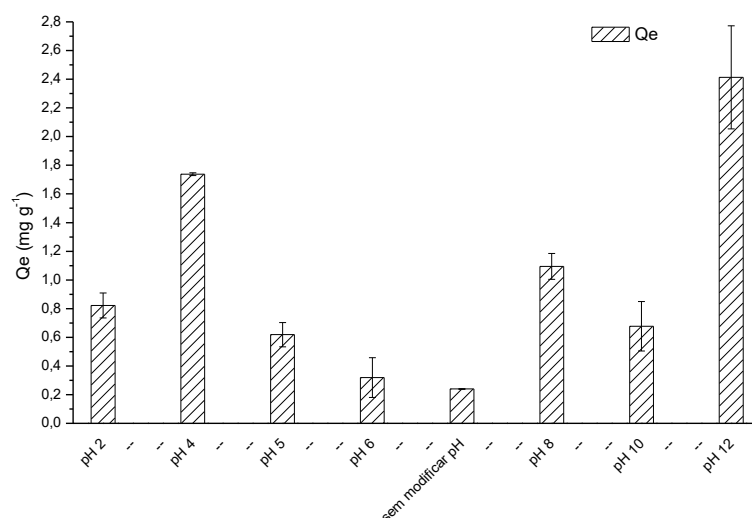


Figura 11 - Quantidade adsorvida em 100 mg L^{-1} de SAA, em função do pH, por unidade de massa de argila *in natura* (mg g^{-1}).

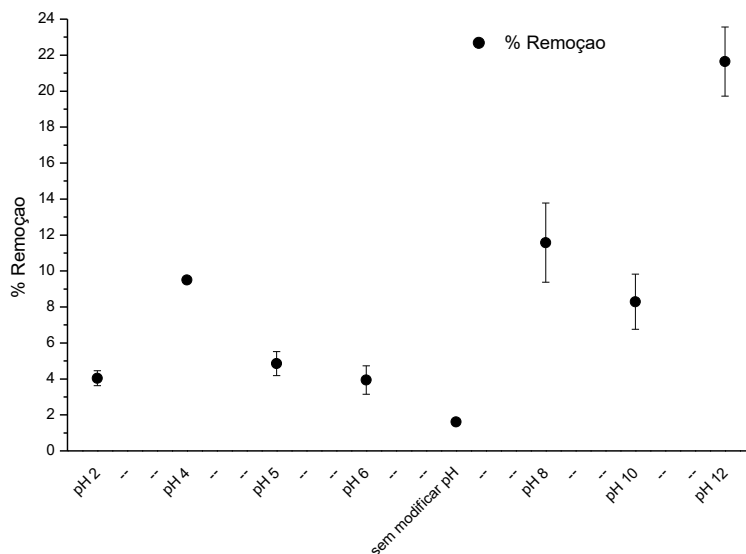


Figura 12 - Remoção (%) de 100 ppm da solução de SAA em função do pH pela argila esmectita *in natura*.

A maior capacidade de adsorção, de acordo com os resultados das Figuras 11 e 12, foi obtida com a solução em pH 12 (Q_e de $2,40 \text{ mg g}^{-1}$ e remoção de 21,9 %, respectivamente). Em pH 12 a distribuição da molécula de SAA apresenta-se na forma desprotonada (Figura 9), possibilitando forte interação com a superfície do adsorvente. Porém, esta condição de adsorção caracteriza-se como não viável devido à solubilização que sofre uma variação de pH durante o processo da adsorção e, segundo o estudo de Waelkens (2010), trata-se de um valor de pH elevado para resíduos poluentes e portanto não representa o pH de um efluente para ETE, ETA ou em recursos hídrico.

Desta forma, as condições ótimas do processo de adsorção podem ser representadas pela maior capacidade de adsorção nas soluções em pH 4 (Q_e em $1,70 \text{ mg g}^{-1}$ e 9,5 % de remoção) e pH 8 (Q_e em $1,10 \text{ mg g}^{-1}$ e 11,5 % de remoção). Nesses valores de pH, que estão entre os valores entre os pK_{a1} e pK_{a2} , a distribuição molecular encontra-se da forma neutra (distribuição das espécies em 98,19 % para pH 4 e 99,90 % para pH 8), protonada em pH 4 (1,81 %) e desprotonada em pH 8 (0,10%), verificadas na Figura 13, com base na Figura 9.

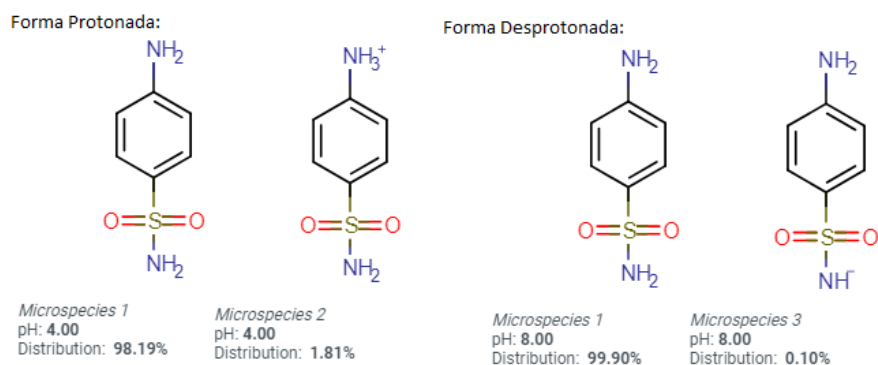


Figura 13 - Distribuição das espécies moleculares da SAA em pH 4 e pH 8. Fonte: Chemicalize, 2018.

Analisando estas soluções, de acordo com Dash *et al.* (2011), há uma prevalência da adsorção por interação de ligações de hidrogênio do grupamento amino e interação eletrostática (íon-dipolo) entre o grupo funcional protonado ou desprotonado com a superfície do material assim como as espécies neutra da molécula com as cargas presentes na superfície do adsorvente. Portanto, diferentes mecanismos de interação podem ocorrer entre o adsorvente e o pH da solução do adsorvato.

5.2.2. Influência dos tratamentos químicos do material na adsorção

Com o objetivo de aumentar a eficiência na remoção do fármaco, foi realizado o tratamento químico do material adsorvente buscando aumentar os sítios disponíveis para a adsorção a partir da modificação da estrutura da mesma. Para identificar a melhor condição de estudo foram testados as condições: (i) *in natura*, (ii) tratamento térmico a 100° e 200°C (melhores temperaturas), (iii) tratamento químico com água ultrapura, (iv) tratamento com 3 mol L⁻¹ de HCl, (v) lavagem em H₂O seguido de ativação ácida 3 mol L⁻¹ de HCl e (vi) tratamento com sal inorgânico 1 mol L⁻¹ NaCl, ou seja, seis tratamentos distintos na argila *in natura*. Os resultados dos processos de adsorção de todos os tratamentos realizados para a capacidade de adsorção com as soluções em pH 4 e pH 8 comparados com a solução sem modificação do pH estão mostrados na Figura 14 (sendo a relação da % de remoção demonstrada no Apêndice A). Nos Apêndices B, C e D encontram-se separadamente os resultados da análise da adsorção para cada solução.

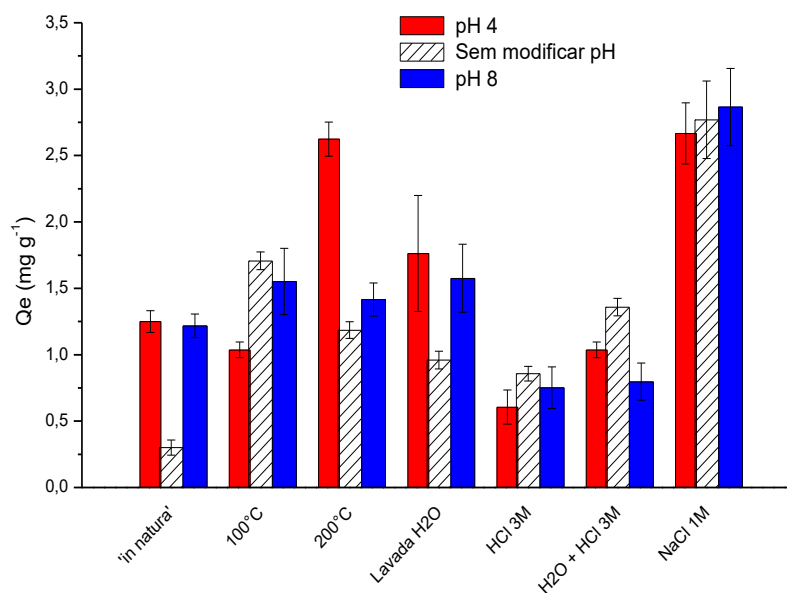


Figura 14 - Relação geral dos valores de Q_e (mg g^{-1}) para as soluções de pH 4, sem modificar o pH e pH 8 para diferentes tratamentos do adsorventes.

As modificações na argila *in natura* mostraram que a capacidade de adsorção e a capacidade de troca de íons dependem da solução do adsorvato assim como a característica estrutural do adsorvente.

Com tratamento químico a partir da lavagem em água pode-se identificar um aumento da eficiência da adsorção para a solução da SAA sem modificar o pH, provavelmente, de acordo com Valenzuela-Díaz (1991), devido as cargas existentes provenientes das espécies moleculares, pois ocorre troca de íons como característica principal das ativações da argila utilizando a água devido à expansão na estrutura. No entanto, nos valores de solução em pH 4 (ácido) e pH 8 (básico), há poucas espécies carregadas na molécula de SAA e consequentemente há uma pequena troca de íons o que justifica a capacidade de adsorção da argila lavada em água de apresentar com um pequeno aumento na adsorção em relação a argila *in natura* nestas condições de pH ácido e básico (VALENZUELA-DÍAZ, 1991).

A argila submetida ao tratamento ácido com 3 mol L^{-1} de HCl, bem como submetida ao tratamento em banho de água seguido da ativação com o mesmo ácido, apresentaram capacidades de adsorção do fármaco semelhantes entre si para os dois tipos de solução investigadas (pH 4 e pH 8) porém não houve melhora em relação a argila *in natura*. Apesar disso, estes dois tratamentos apresentaram uma maior adsorção quando comparados com a adsorção da solução sem variar o pH com a argila *in natura*. A melhora da adsorção utilizando estes tratamentos deve-se ao fato

de quando ativados com ácido clorídrico conseguem dissolver as impurezas existentes na estrutura e deste modo conseguem substituir os cátions trocáveis com os íons hidrogênio (H^+), obtendo mais sítios ativos e cargas totais negativas presentes na superfície, como consequência, aumenta a área superficial e o diâmetro dos poros. Entretanto, verifica-se que há uma diminuição da capacidade de adsorção para as soluções ácidas e básicas, visto que nestas soluções as moléculas encontram-se dissociadas possuindo cargas que dificultam a interação com a argila tratada com ácido, uma vez que essa é mais eficaz na remoção de ânions, dificultando assim a adsorção (DIAZ; SANTOS, 2001).

Com o material submetido ao tratamento químico com 1 mol L^{-1} de NaCl há significativo aumento da capacidade de adsorção em relação à argila *in natura* e às demais modificações realizadas. Esse aumento da eficiência na remoção do fármaco pode ser explicado pela mudança do espaçamento basal na estrutura da argila, o que facilita a interação do fármaco com a superfície do material. O tratamento contendo íon sódio possibilitou melhor organização da estrutura em relação à carga iônica na superfície da argila provocando um deslocamento das distâncias entre as camadas que por consequência melhorou a adsorção (FISHER, 2003).

De certa forma, a solução do antibiótico sem modificar o pH permite verificar que os resultados de todos os tratamentos realizados foram satisfatórios quando comparado com a argila *in natura*, porém estes resultados encontram-se semelhante ou inferior (exceto para o tratamento com NaCl) quando comparados com as soluções em pH ácido e básico e com a argila *in natura*.

Comparando-se os resultados do processo de adsorção da solução de SAA com as argilas submetidas aos tratamentos realizados, pode-se concluir que as melhores capacidades de adsorção foram obtidas em solução de pH 8 com o tratamento químico com 1 mol L^{-1} de NaCl ($2,86 \text{ mg g}^{-1}$ e 21,36 %) e em pH 4 com a argila com tratamento térmico a 200°C ($2,62 \text{ mg g}^{-1}$ e 15,40 %), conforme os valores demonstrados na Tabela 3. O tratamento térmico a 200°C teve um efeito positivo para a adsorção, pois possibilitou a modificação do tamanho dos poros na estrutura da argila, melhorando a interação com as moléculas em pH 4 do antibiótico, e consequentemente aumentando a capacidade de adsorção do processo (MURRAY, 2000).

Tabela 3 – Valores de Q_e e % de remoção para condições ótimas do processo de adsorção de 25 mL da sulfanilamida em 100 mg L^{-1} com 0,2 g do adsorvente, à temperatura ambiente.

Solução de SAA	Tipo do adsorvente	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	% Remoção
pH 4,0	<i>in natura</i>	$1,25 \text{ mg g}^{-1}$	9,49 %
	200°C	$2,62 \text{ mg g}^{-1}$	15,40 %
pH 8,0	<i>in natura</i>	$1,21 \text{ mg g}^{-1}$	9,54 %
	NaCl 1 M	$2,86 \text{ mg g}^{-1}$	21,36 %

5.2.3. Influência do tempo de equilíbrio do processo de adsorção

A investigação do comportamento da adsorção do antibiótico em função do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato é um parâmetro importante uma vez que indica o comportamento cinético do processo em uma determinada concentração inicial do adsorvato (100 mg L^{-1}). Os resultados obtidos de Q_e e % de remoção em função do tempo de contato nas quatro condições ótimas de estudo, estão mostrados nos gráficos das Figuras 15 e 16, respectivamente.

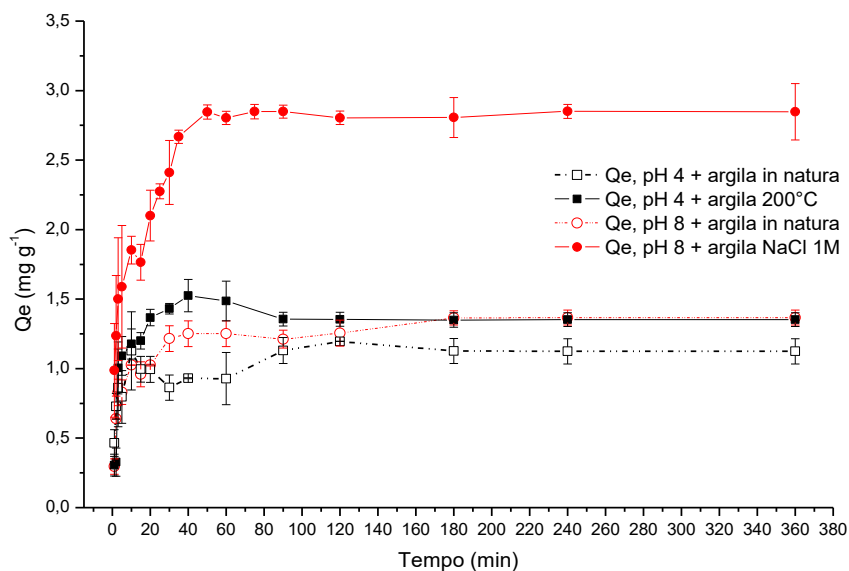


Figura 15 - Investigação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção a partir dos valores de Q_e de 100 mg L^{-1} da SAA, na temperatura de 25°C , nas melhores condições de estudo.

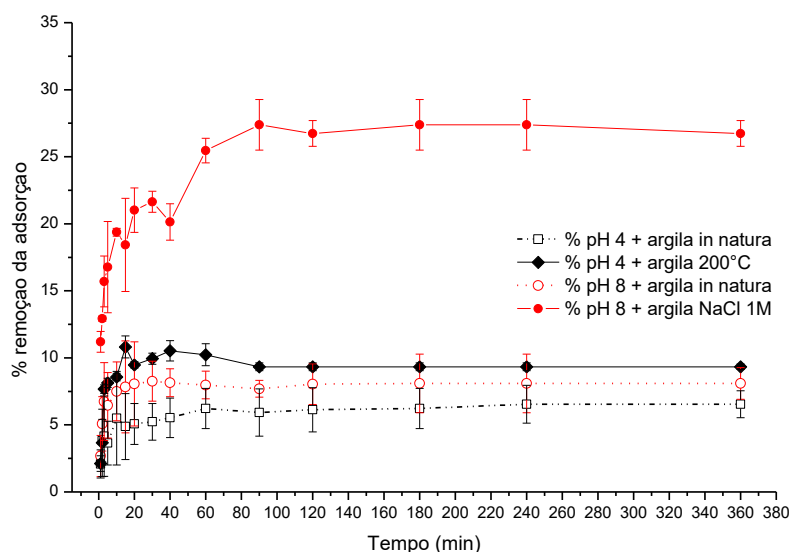


Figura 16 - Investigação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção a partir dos valores de % de remoção de 100 mg L⁻¹ da SAA, na temperatura de 25°C, nas melhores condições de estudo.

Nas Figuras 15 e 16 é possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção (nos primeiros 30 minutos), seguida por uma estabilização da remoção nos tempos de contato maiores, para todas as situações investigadas. Esse comportamento indica que a cinética de adsorção se caracteriza por uma etapa inicialmente rápida, devido ao processo ocorrer principalmente na superfície mais externa do adsorvente e, posteriormente, por uma etapa mais lenta de adsorção que ocorre na superfície mais interna do adsorvente, corroborando com Fernandes (2005). Devido a isso, pode-se inferir que o processo de adsorção é controlado por interações químicas entre adsorvente e adsorvato e não pelo mecanismo de difusão intrapartícula.

O tratamento térmico a 200°C ou o tratamento químico com solução de 1 mol L⁻¹ de NaCl realizados na argila, conferiram maior eficiência na capacidade de remoção do adsorvato em comparação com a argila *in natura*. Comparando-se todas as condições investigadas, a argila tratada com sal inorgânico foi a que melhor apresentou a adsorção do antibiótico, ou seja, a maior quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente (2,96 mg g⁻¹) e % de remoção (27,38 %), sendo a tratada com 200°C a segunda maior capacidade de adsorção (Q_e em 1,52 mg g⁻¹ e 10,62 % de remoção). O tempo de equilíbrio da adsorção, o qual o valor da quantidade de fármaco adsorvida permanece constante ao longo do tempo e a adsorção alcança um valor máximo, foi alcançado a partir de 120 min.

5.2.4. Modelos cinéticos

A cinética do processo de adsorção do antibiótico SAA pela argila permitiu prever o mecanismo da adsorção para cada condição de estudo. Foi investigada aplicando-se modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem (PPO), e pseudo-segunda ordem (PSO), e pelos modelos cinéticos não lineares de PPO, PSO, Elovich e Difusão intrapartícula. Os resultados obtidos através do ajuste linear dos modelos cinéticos para a adsorção da SAA estão mostrados nos gráficos das Figuras 17, enquanto que os resultados do ajuste não linear estão mostrados na Figura 18. Os parâmetros cinéticos foram determinados para cada modelo conforme descrito nas equações do Item 2.9 da seção de revisão de literatura.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos através da linearização da equação que descrevem os modelos cinéticos PPO e PSO (Figura 17). Os parâmetros foram calculados através dos coeficientes angulares e lineares (visualizados nos Apêndice E e F para as soluções em pH 8 e Apêndice G e H para as soluções em pH 4) das equações lineares das retas obtidas.

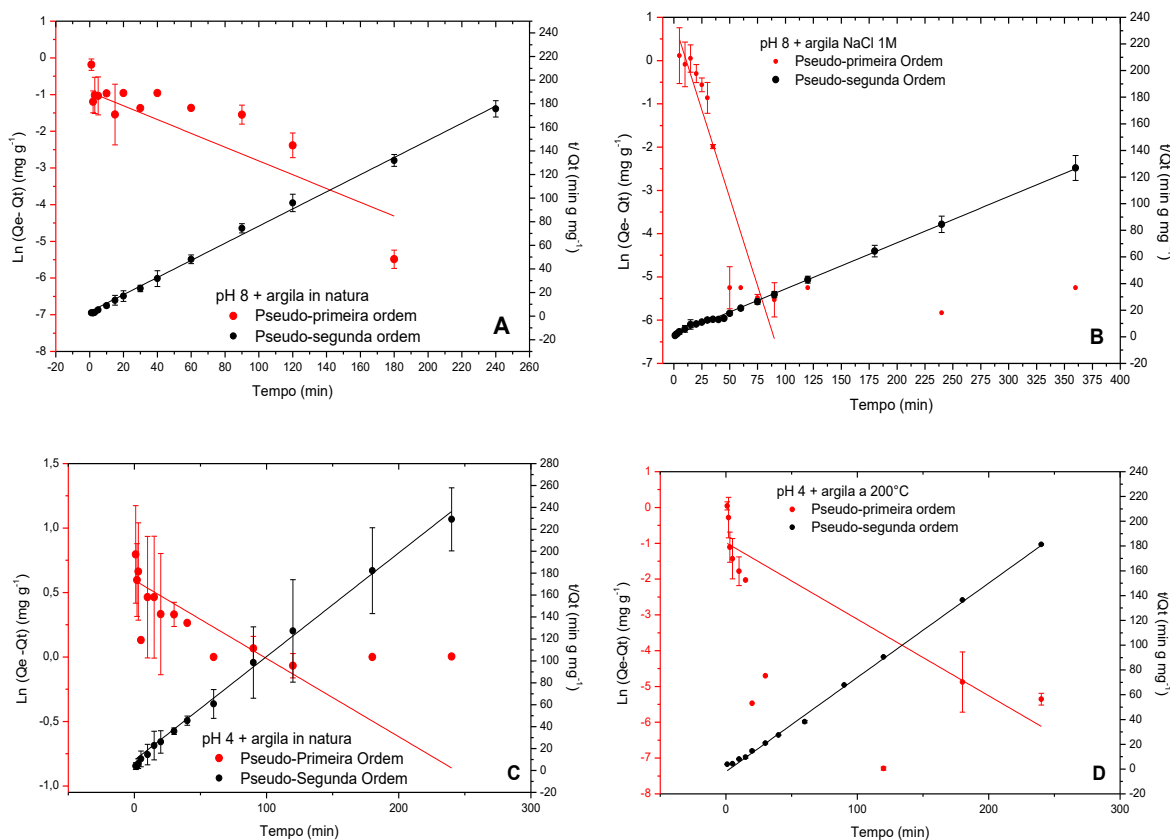


Figura 17 - Modelo cinético linearizado do processo de adsorção da solução de 100 mg L⁻¹ da sulfanilamida em pH 8 com a argila in natura (A) e argila tratada com 1 mol L⁻¹ de NaCl (B) e na solução em pH 4 com argila in natura (C) e tratada a 200°C (D) utilizando 0,2 g de de cada adsorvente a temperatura de 25°C.

Os parâmetros obtidos permitiram comparar os mecanismos estudados e observou-se que todos os processos de adsorção se ajustaram ao modelo linearizado de cinética de PSO (Figura 17) e confirmado pelo coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 4).

Tabela 4 - Relação da comparação dos parâmetros dos modelos não-lineares das melhores condições de adsorção estudadas.

Modelos cinéticos linear								
pH	Argila	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
			$Q_{1máx}$ (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$Q_{2máx}$ (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
pH 4	<i>in natura</i>	1,05	1,81	0,006	0,643	1,05	0,096	0,995
	200°C	1,35	0,37	0,021	0,868	1,36	0,690	0,998
pH 8	<i>in natura</i>	1,24	0,39	0,018	0,734	1,37	0,145	0,997
	NaCl 1 mol L⁻¹	2,96	2,46	0,081	0,863	2,88	0,098	0,998

Os parâmetros obtidos para o modelo linearizado de pseudo-segunda ordem mostraram que os valores de quantidades experimentais máximas (Q_{exp}) de cada processo se apresenta em concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica máxima ($Q_{2máx}$), evidenciando que o modelo de PSO é o mais adequado para descrever o processo de adsorção. O ajuste para PSO permite caracterizar o processo da adsorção através de um mecanismo que ocorra em mais de uma etapa devido a presença de mais de um sítio ativo ocupado pelo adsorvente (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009).

Para a solução em pH 4 com a argila *in natura*, nota-se que a quantidade máxima adsorvida foi de 1,05 mg g⁻¹ se aproximando do real obtido experimentalmente. A argila tratada a 200°C apresentou quantidade máxima de fármaco adsorvido de 1,36 mg g⁻¹, a qual se aproximou de 1,35 mg g⁻¹ (valor experimental), promovendo uma maior adsorção quando comparada com a argila *in natura*. Para a solução em pH 8 com a argila *in natura* verificou-se que a quantidade máxima adsorvida foi de 1,37 mg g⁻¹, a qual também se aproximou do valor experimental (1,24 mg g⁻¹). Para o adsorvente tratado com sal inorgânico, a quantidade máxima adsorvida foi de 2,88 mg g⁻¹, enquanto que o valor experimental foi de 2,96 mg g⁻¹, sendo este último processo o que apresentou maior capacidade de adsorção do antibiótico.

Os resultados obtidos com os modelos cinéticos não linearizados que descrevem a cinética de adsorção (PPO, PSO, Elovich e Difusão intrapartícula) estão mostrados nos gráficos da Figura 18 e seus parâmetros cinéticos não lineares estão apresentados na Tabela 5.

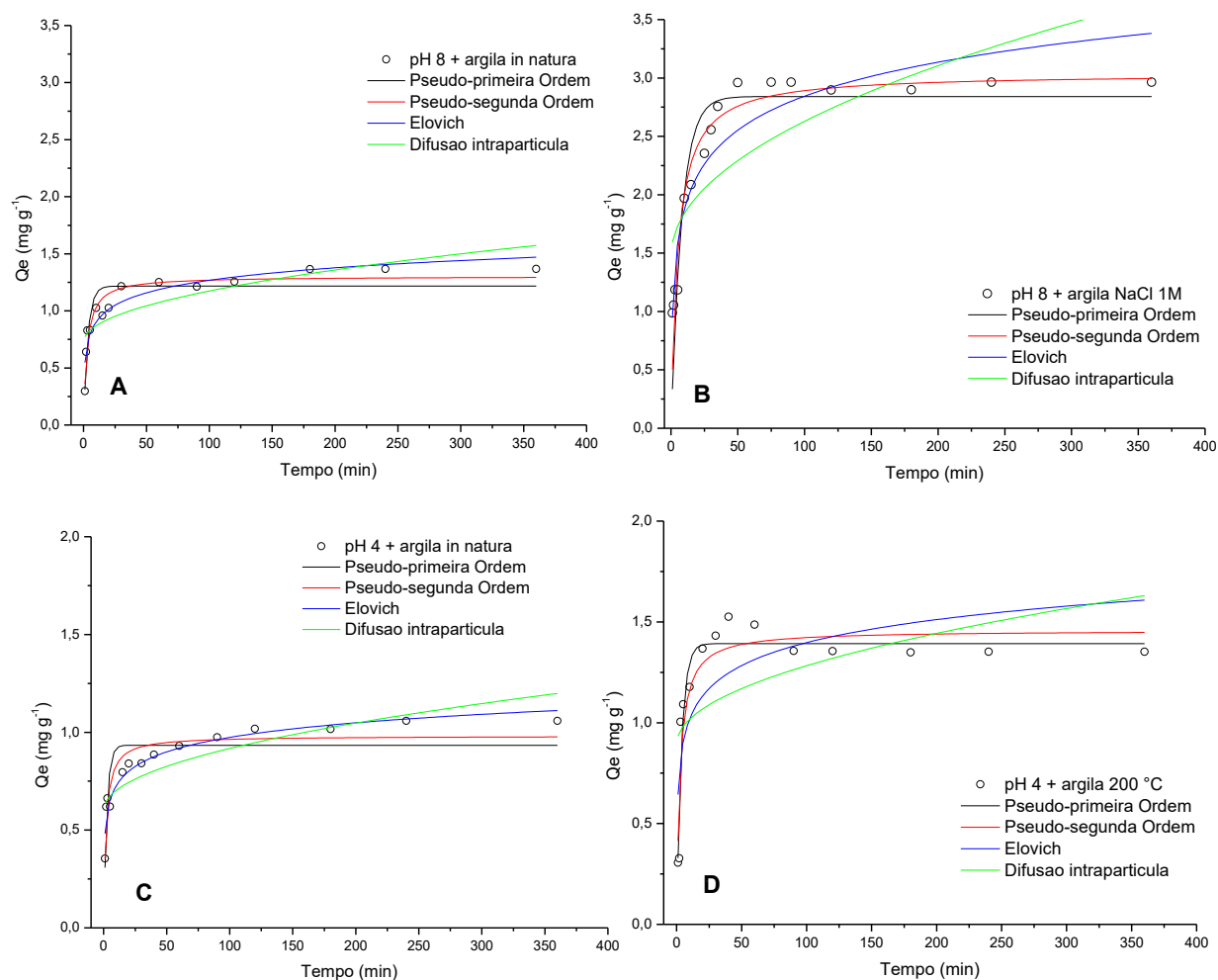


Figura 18 - Modelo cinético não linearizado do processo de adsorção da solução de 100 mg L⁻¹ da sulfanilamida em pH 8 com a argila in natura (A) e argila tratada com NaCl 1 mol L⁻¹ (B) e na solução em pH 4 com argila in natura (C) e tratada a 200°C (D) utilizando 0,2 g de cada adsorvente a temperatura de 25°C.

Tabela 5 – Relação da comparação dos parâmetros dos modelos não lineares das melhores condições de adsorção estudadas.

Modelos cinéticos não Linearizado				
pH	pH 4		pH 8	
Adsorvente	'in natura' (\pm SD*)	200°C (\pm SD*)	'in natura' (\pm SD*)	NaCl 1 mol l ⁻¹ (\pm SD*)
Q_{exp} (mg g ⁻¹)	1,05	1,35	1,24	2,96
Pseudo- 1ºOrdem	$Q_{1máx}$ (mg g ⁻¹)	0,93 \pm 0,03	1,39 \pm 0,03	1,21 \pm 0,04
	k (min ⁻¹)	0,40 \pm 0,07	0,26 \pm 0,03	0,29 \pm 0,05
	R ²	0,739	0,818	0,872
		0,905		
Pseudo- 2ºOrdem	$Q_{2máx}$ (mg g ⁻¹)	0,98 \pm 0,02	1,45 \pm 0,05	1,30 \pm 0,03
	k (min ⁻¹)	0,56 \pm 0,11	0,27 \pm 0,07	0,29 \pm 0,05
	R ²	0,877	0,863	0,925
			0,925	0,937
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	9,48 \pm 4,84	8,06 \pm 11,809	4,85 \pm 2,89
	β (mg g ⁻¹)	9,33 \pm 0,67	6,08 \pm 1,38	6,33 \pm 0,63
	R ²	0,937	0,60017	0,889
				0,888
Difusão intra- partícula	Kd (g mg ⁻¹ min ^{1/2})	0,031 \pm 0,005	0,038 \pm 0,016	0,044 \pm 0,009
	Ci (mg g ⁻¹)	0,60 \pm 0,04	0,89 \pm 0,14	0,73 \pm 0,08
	R ²	0,712	0,259	0,634
				0,599

*SD: Desvio padrão.

Os parâmetros indicaram que o processo de adsorção da SAA em solução de pH 8 demonstrou-se condizente com o comportamento descrito pelos modelos lineares, ou seja, a cinética de PSO (Figura 18.A e 18.B), conforme indicado pelo valor do coeficiente de determinação de 0,925 para a argila *in natura* e de 0,937 para a argila tratada quimicamente com NaCl. As quantidades máximas do fármaco adsorvidas pelos adsorventes foram coerentes com as obtidas experimentalmente (Tabela 5), ou

seja, o Q_e a argila *in natura* ($1,28 \text{ mg g}^{-1}$) se aproximou do valor experimental ($1,249 \text{ mg g}^{-1}$), assim como a argila tratada com NaCl obteve uma quantidade máxima de adsorção ($3,03 \text{ mg g}^{-1}$) condizente do valor experimental ($2,96 \text{ mg g}^{-1}$).

A adsorção de SAA em pH 4, com argila *in natura*, segue um comportamento cinético de acordo com o modelo de Elovich (Figura 18.C), conforme comprovado pelo valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,937$). Esse comportamento cinético se caracteriza pela adsorção em uma etapa inicialmente rápida seguida por uma etapa lenta, onde a etapa rápida considera a quantidade de sítios disponíveis do material para interação com as espécies e a etapa lenta é limitada pela a difusão da molécula de SAA para o interior e exterior dos microporos da argila (FERNANDÉZ-BAYO *et al.*, 2008). Porém o ajuste em Elovich apresenta um desvio padrão alto ($\pm 4,84 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para o valor da velocidade de adsorção inicial ($9,48 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), o qual acarreta um erro em torno de 51 % no valor desta velocidade. Por esse motivo, este processo se ajusta melhor ao modelo de PSO, que apresenta um R^2 em 0,877 e quantidade máxima adsorvida ($0,98 \text{ mg g}^{-1}$) semelhante ao valor obtido experimentalmente ($1,05 \text{ mg g}^{-1}$). A adsorção da SAA no pH 4 utilizando o adsorvente tratado a 200°C foi melhor descrito pela cinética de PPO (Figura 18.D), corroborado pelo valor do coeficiente de determinação com valor de 0,905, e que obteve uma proximidade da quantidade máxima de adsorção ($1,39 \text{ mg g}^{-1}$) com o seu valor experimental ($1,35 \text{ mg g}^{-1}$). O ajuste em PPO permite caracterizar o mecanismo da adsorção a partir da ocupação do adsorvato em apenas um sítio ativo do adsorvente, devido às primeiras horas do processo (QIU *et al.* 2009). Para esta condição em solução ácida e argila tratada a 200°C , o ajuste linear difere do modelo não linear. O estudo dos modelos cinéticos mostraram que a adsorção com o adsorvente tratado com NaCl foi a que apresentou maiores valores de capacidade de adsorção e coeficiente de determinação. Assim, esse material foi utilizado como adsorvente para o estudo do equilíbrio de adsorção a partir do modelo de isothermas que será apresentado a seguir.

5.2.5. *Isoterma de adsorção*

As isothermas de adsorção permitem investigar o equilíbrio do processo, uma vez que expressa a interação entre o adsorvato e adsorvente, sob condições específicas em temperatura constante. O momento em que as moléculas da SAA fluem do meio aquoso para a superfície da argila até que a quantidade de soluto adsorvida na fase

sólida permaneça constante caracteriza-se como a fase em que o sistema atingiu o estado de equilíbrio (TAN *et al.*, 2007). A isoterma de adsorção da SAA (solução em pH 8) na argila tratada com 1 mol L⁻¹ de NaCl foi obtida a partir da curva da quantidade adsorvida do adsorvato na fase sólida em função da concentração de equilíbrio do composto na fase líquida à temperatura de 25°C (Figura 19).

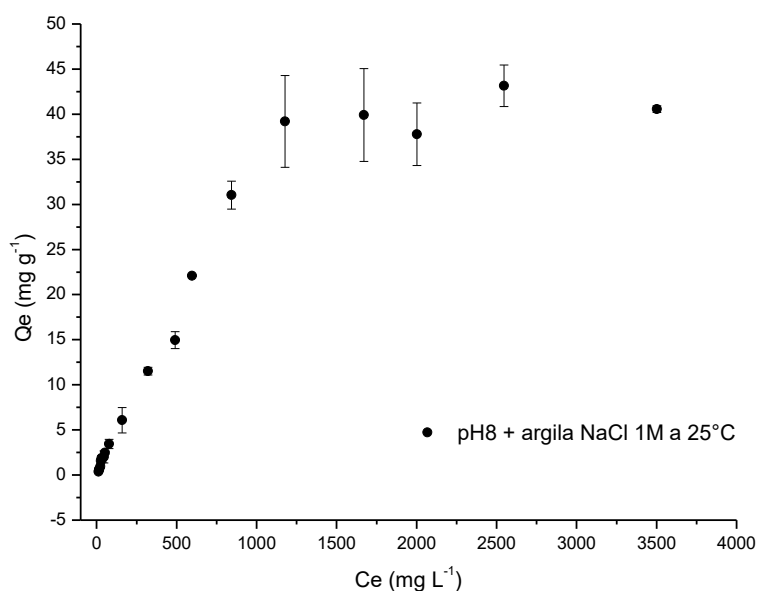


Figura 19 - Equilíbrio da adsorção da solução de SAA em pH 8 em função da concentrações de equilíbrio do adsorvato utilizando a argila com tratamento químico 1 mol L⁻¹ de NaCl, sob temperatura constante de 25°C.

Na Figura 19, observa-se que o equilíbrio foi atingido quando a quantidade de SAA adsorvida na fase sólida alcançou um valor em torno de 40,50 mg g⁻¹, permanecendo constante com o aumento da concentração do fármaco na fase líquida. O equilíbrio de adsorção do antibiótico SAA com a argila foi investigado utilizando os modelos lineares propostos por Langmuir e Freundlich, e pelos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Obtendo-se os parâmetros do equilíbrio de adsorção de cada modelo foi possível determinar aquele que mais se adequa, considerando o melhor valor coeficiente de determinação.

- Modelo linearizado da isoterma de adsorção

Os gráficos mostrados na Figura 20 correspondem às retas obtidas por meio das Equações lineares 10 e 13 de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Os coeficientes angulares e lineares das equações de reta foram utilizados para calcular os parâmetros dos modelos que estão mostrados na Tabela 6.

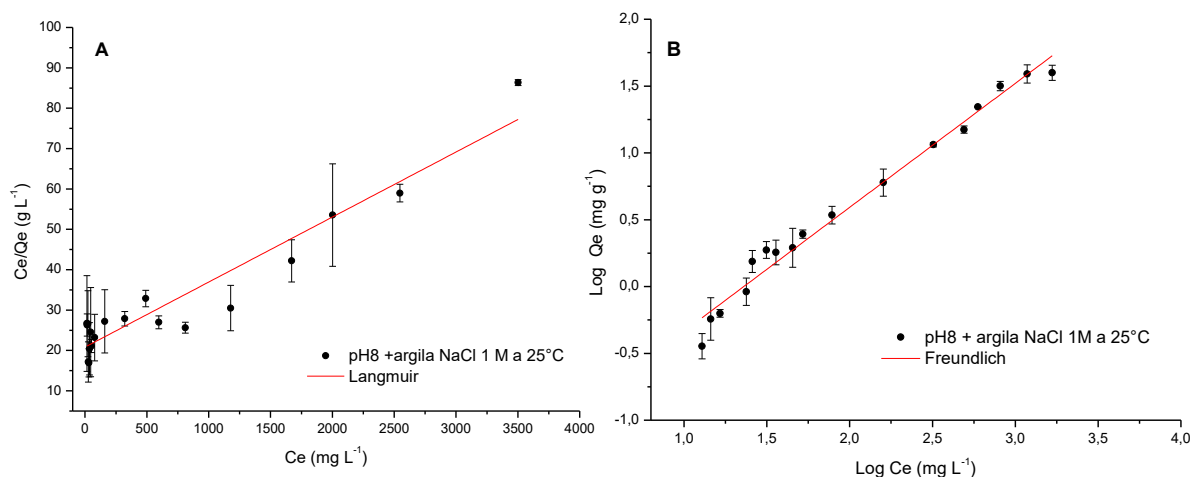


Figura 20 - Modelo linearizado da isoterma de adsorção de Langmuir (A) e Freundlich (B) para a solução em pH 8 com a argila tratada com 1 mol L⁻¹ de NaCl, a 25°C.

Tabela 6 – Parâmetros lineares das isotermas de adsorção.

Modelos lineares da isotermas de adsorção			
$Q_{exp} = 40,56 \text{ mg g}^{-1}$			
% máxima de remoção = 27,66 %			
Langmuir		Freundlich	
Coef. linear: $20,84 \pm 1,47$	Coef. Angular: $0,016 \pm 0,001$	Coef. linear: $-1,26 \pm 0,06$	Coef. Angular: $0,92 \pm 0,03$
$Q_{m\acute{a}x} \text{ (cal)}$ (mg g^{-1})	62,11	K_F $(\text{mg g}^{-1} (\text{Lmg}^{-1})^{1/n})$	0,05
K_L (L mg^{-1})	$7.E^{-4}$	n	1,07
R^2	0,907	R^2	0,980

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 6, conclui-se que a isoterma que melhor descreve o equilíbrio de adsorção nessa condição experimental (pH 8 e argila tratada com 1 mol L⁻¹ de NaCl a 25°C) é a proposta pelo modelo de Freundlich, a qual possui um coeficiente de determinação (R^2) de 0,980.

O modelo linearizado de Langmuir apresenta uma quantidade máxima de fármaco adsorvida em $62,11 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que o valor experimental foi $40,56 \text{ mg g}^{-1}$. Os valores de Q_e em função da concentração de adsorvato na solução se ajustaram ao modelo de Langmuir resultando em um valor de R^2 de 0,907, o qual é inferior ao obtido pelo ajuste no modelo de Freundlich e, por esse motivo, não representa o comportamento do processo. Desta forma, de acordo com o modelo de Freundlich, pode-se afirmar que o processo de adsorção da sulfanilamida foi favorável, uma vez que valor de n (constante relacionada a heterogeneidade da superfície em Freundlich) é maior do que 1 (1,07). Por esta razão, de acordo com Freundlich, o material adsorvente apresenta-se com uma superfície heterogênea em que os sítios de adsorção são identificados numa distribuição exponencial, os quais possuem diferentes energias de adsorção, e por consequência a adsorção ocorre em multicamadas (FEBRIANTO, 2009).

- Modelo não linearizado da isoterma de adsorção

Com a finalidade de comparar os ajustes aos modelos de isotermas de adsorção, os modelos não-linearizados também foram aplicados por meio das equações 9, 12 e 14, para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente, em temperatura constante de 25°C , conforme mostrado na Figura 21 e respectivos parâmetros na Tabela 7.

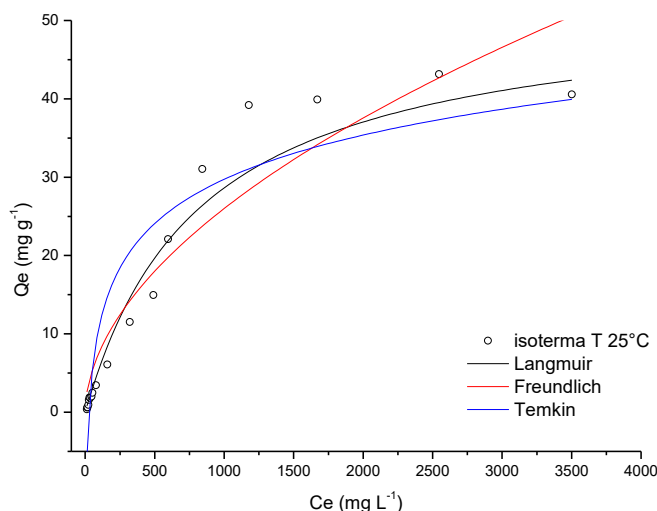


Figura 21 - Modelo não linearizado do equilíbrio da adsorção em função da concentração da solução de SAA em pH 8 para a argila tratada com 1 mol L^{-1} de NaCl, a 25°C .

Tabela 7 – Parâmetros das equações das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkin.

Modelos não-linearizada da isotermas de adsorção		
$Q_{\text{máx}} (\text{exp.}) = 40,56 \text{ mg g}^{-1}$		
% máxima de remoção = 27,66 %		
Langmuir	$Q_{\text{máx}} (\text{cal})$ (mg g^{-1})	$52,43 \pm 2,60$
	K_L (L mg^{-1})	$0,001 \pm 1.E^{-4}$
	R_L (L mg^{-1})	0,18
	R^2	0,997
Freundlich	K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$)	$0,66 \pm 0,29$
	n	$1,88 \pm 0,21$
	R^2	0,911
Temkin	a_T (L mg^{-1})	$0,03 \pm 8.E^{-3}$
	b	$0,12 \pm 0,01$
	R^2	0,884

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção (Figura 21) obtidos (Tabela 7) evidenciaram que o modelo de Langmuir foi o que mais se adequou, uma vez que o coeficiente de determinação se aproximou da unidade ($R^2 = 0,997$). A capacidade de adsorção máxima de SAA obtida foi de $52,43 \text{ mg g}^{-1}$ e o valor de R_L , calculado pela Equação 11, foi de $0,18 \text{ L mg}^{-1}$. O R_L , que caracteriza a afinidade do adsorvato pelos sítios de adsorção, confirma que a adsorção da SAA na argila é um processo favorável, ou seja, indica grande interação entre adsorvato e adsorvente. Além disso, o adsorvente apresenta uma superfície uniforme caracterizada por um número definido de sítios, em que os mesmos possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. Portanto, a adsorção ocorre em uma monocamada e os sítios podem comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Analisando os dados obtidos com os modelos de isotermas linearizados e não-linearizados, pode-se concluir que os modelos de isotermas linearizados não descreveram satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção comparado aos modelos não lineares, como pode ser observado pelos valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e seus coeficientes de determinação.

O método não linear mostrou-se mais adequado na estimação dos parâmetros isotérmicos, pois os modelos de Langmuir e Freundlich obtiveram os valores de R^2 mais próximos da unidade (0,997 e 0,911, respectivamente), bem como menores valores de desvio padrão associados às estimativas dos parâmetros de $Q_{\text{máx}}$ e constantes de adsorção dos modelos (K_L e K_F), fato corroborado pelo estudo de Carvalho *et al.* (2015).

5.2.6. Efeito da temperatura no processo de adsorção

O estudo do equilíbrio para diferentes temperaturas com o aumento da concentração permite identificar o fluxo de energia do sistema em relação a sua vizinhança podendo caracterizá-lo como critério de espontaneidade. Com isso, os aspectos energéticos da adsorção podem ser analisados por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de acordo com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) (NASCIMENTO, 2014). A análise do equilíbrio adquirido pelas isotermas de adsorção da SAA na argila em diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C) em função da concentração da solução de SAA (Figura 22), demonstrando a capacidade adsorvida máxima por unidade de massa do adsorvente para cada temperatura. A porcentagem de remoção em função da concentração de SAA no equilíbrio em temperaturas constantes estão mostradas no Apêndice I.

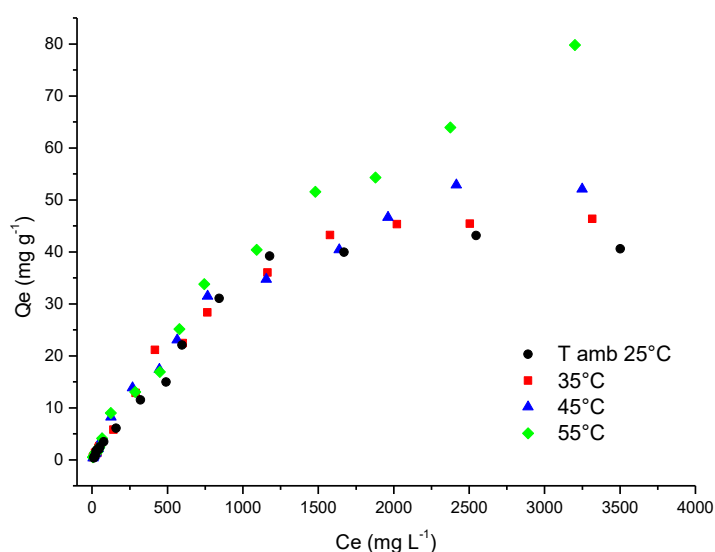


Figura 22 – Comparação do equilíbrio da adsorção em função da concentração da sulfanilamida para temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

A remoção do antibiótico pela argila tratada com NaCl aumenta com o aumento da temperatura, conforme evidenciado pelo comportamento do equilíbrio nas temperaturas mencionadas na Figura 22. A Figura 23 compara os resultados do equilíbrio da adsorção da SAA em função das temperaturas.

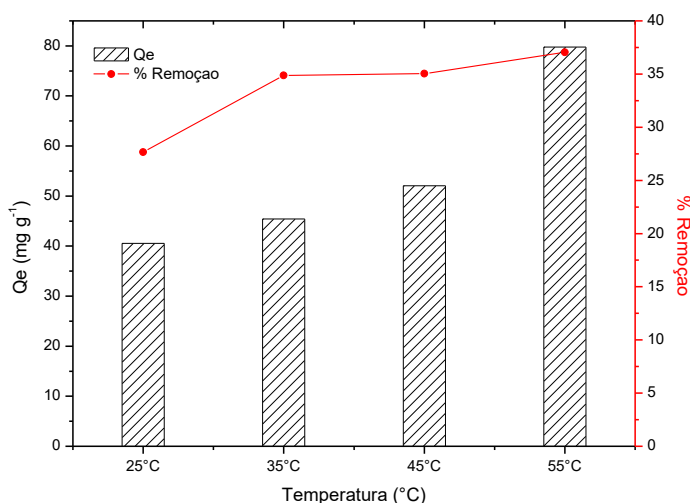


Figura 23 - Relação da adsorção máxima de SAA em temperaturas de processo sob 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

O maior valor de Q_e máximo ($79,79 \text{ mg g}^{-1}$) e % remoção (37,04%) é observado na temperatura constante de 55°C. O equilíbrio da adsorção analisado em temperaturas constantes permitiu obter os parâmetros termodinâmicos do processo a partir dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Temkin. Contudo, este último não se adequou aos dados experimentais nas temperaturas de 35°C, 45°C e 55°C, isto é, apresentaram $R^2 < 0,5$. Por esse motivo, os resultados foram apresentados apenas para Langmuir e Freundlich (Figuras 24, 25 e 26), para as quantidades de SAA adsorvidas na argila tratada com NaCl juntamente com seus parâmetros obtidos com os ajustes não lineares.

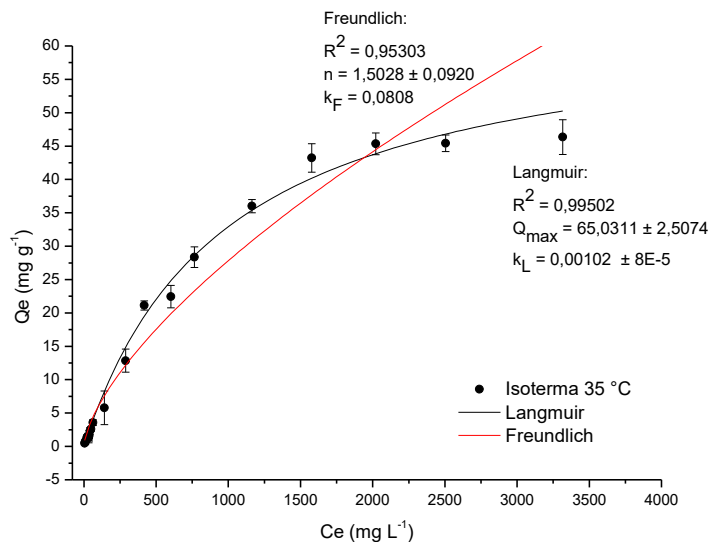


Figura 24 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L⁻¹, sob temperatura de 35°C.

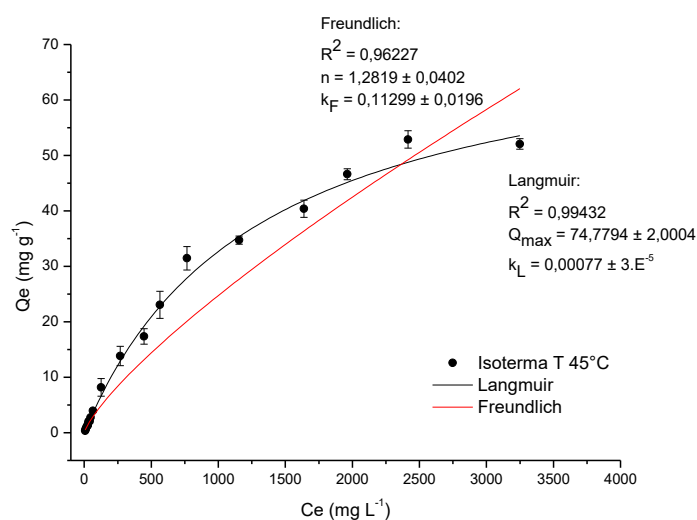


Figura 25 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L⁻¹, sob temperatura de 45°C.

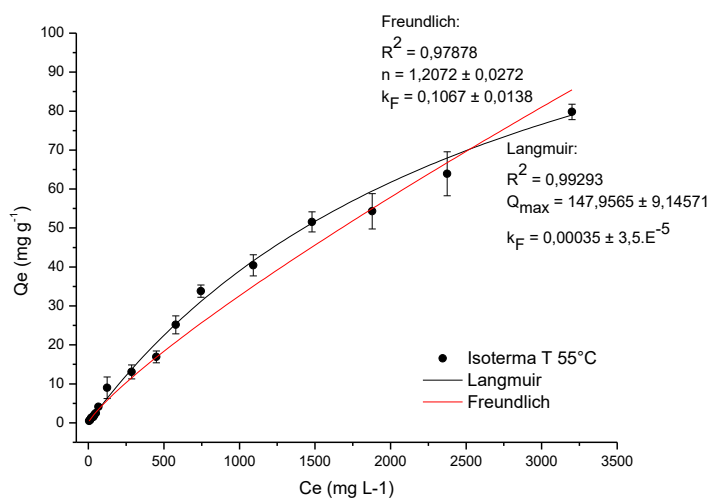


Figura 26 - Modelos não lineares de Langmuir e Freunlich da adsorção de SAA em solução de pH 8 com a argila tratada com NaCl 1 mol L⁻¹, sob temperatura de 55°C.

O coeficiente de determinação das isotermas indicou que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para todas as temperaturas investigadas (Figuras 24, 25 e 26). Os parâmetros das isotermas de Langmuir para as temperaturas estudadas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 08 – Parâmetros de Langmuir para diferentes temperaturas.

Parâmetros de Langmuir	25 °C	35°C	45°C	55°C
$Q_{\text{máx}} (\text{exp})$ (mg g ⁻¹)	40,56	46,34	52,07	79,79
$Q_{\text{máx}} (\text{cal})$ (mg g ⁻¹)	52,43 ± 2,60	65,03 ± 2,50	74,77 ± 2,00	147,95 ± 9,14
K_L (L mg ⁻¹)	0,0012 ± 10.E ⁻⁵	0,0010 ± 8.E ⁻⁵	0,0007 ± 3.E ⁻⁵	0,0003 ± 3,5.E ⁻⁵
R^2	0,997	0,995	0,997	0,992

A partir dos parâmetros obtidos com as isotermas foram determinados os parâmetros termodinâmicos. Os valores de ΔH e ΔS foram adquiridos utilizando a relação de $\ln K_{\text{ads}}$ em função de $1/T$ (equação de Van't Hoff) (Figura 27) e os valores adquiridos para a obtenção da mesma encontram-se em Apêndice J. Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos (Tabela 9) a partir do valor da constante de equilíbrio termodinâmica (K_{ads}) foi necessário a conversão de L g⁻¹ em L mol⁻¹ (considerando a massa molar da SAA de 172,20 g mol⁻¹).

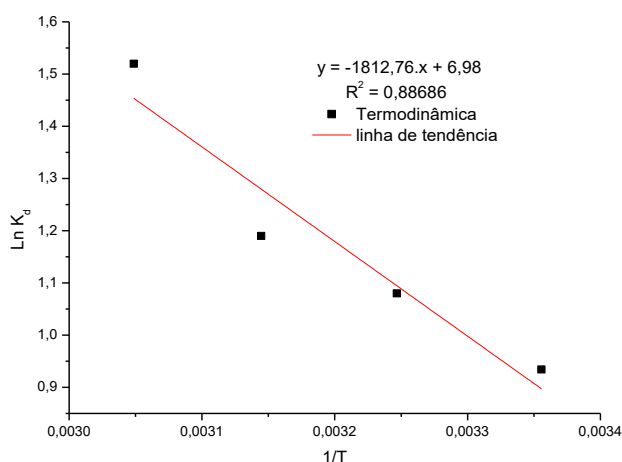


Figura 27 - Relação de Van't Hoff para a adsorção da solução de SAA na argila tratada com NaCl 1 mol L⁻¹.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

Temperatura	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
25°C	-2,31	15,08	0,06
35°C	-2,76		
45°C	-3,14		
55°C	-4,14		

Os valores de ΔG foram negativos em todas as temperaturas estudadas (Tabela 9), indicando que o processo adsorptivo entre o antibiótico e a argila estudada é termodinamicamente espontâneo. Com o aumento da temperatura, houve um aumento do módulo do valor de ΔG no processo e, portanto, da espontaneidade da adsorção da SAA nas temperaturas mais elevadas. Além disso, o termo $T.\Delta S$ é maior que a ΔH (Equação 15 da Lei da termodinâmica) o que resulta um valor de Gibbs negativo. Isto ocorre devido ao aumento do valor do ΔS (aumento do grau de liberdade), ou seja, um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução após o processo de adsorção, influenciando diretamente na espontaneidade da adsorção. Isso provavelmente ocorre devido à maior interação do adsorvente com o adsorvato em maiores temperaturas (JAIN; SHARMA, 2002; TONUCCI, 2014).

O valor positivo de ΔH confirma que o processo de adsorção da SAA é de natureza endotérmica (15,08 kJ mol⁻¹), sendo que o valor em módulo é menor que 25 kJ mol⁻¹, correspondendo a um processo de fisissorção (ÖNAL *et al.*, 2007; NASCIMENTO, 2014). Esse valor condiz com alguns estudos envolvendo a adsorção de espécies do grupo das sulfonamidas, como a sulfametazina e a sulfisoxazol, segundo os estudos de Guo *et al.* (2013) e de Maszkowska *et al.* (2014), respectivamente. No estudo realizado por Messina e Schulz (2006), foi observado um comportamento semelhante dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do antibiótico do grupo das sulfonamidas (sulfadiazina) com a argila do tipo caulinita. Segundo Cea *et al.* (2010) e considerando o valor de entalpia da adsorção, pode-se caracterizar o processo com interações eletrostáticas e ligação de hidrogênio entre as moléculas de SAA e a superfície da argila tratada com sódio.

5.3. Caracterização do material

5.3.1. Ponto de carga zero

O resultado do PCZ permitiu identificar o valor de pH onde a carga total do material na superfície é nula, isto é, quando o material apresenta um número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas. Este valor foi obtido para a argila *in natura* e está representado na Figura 28.

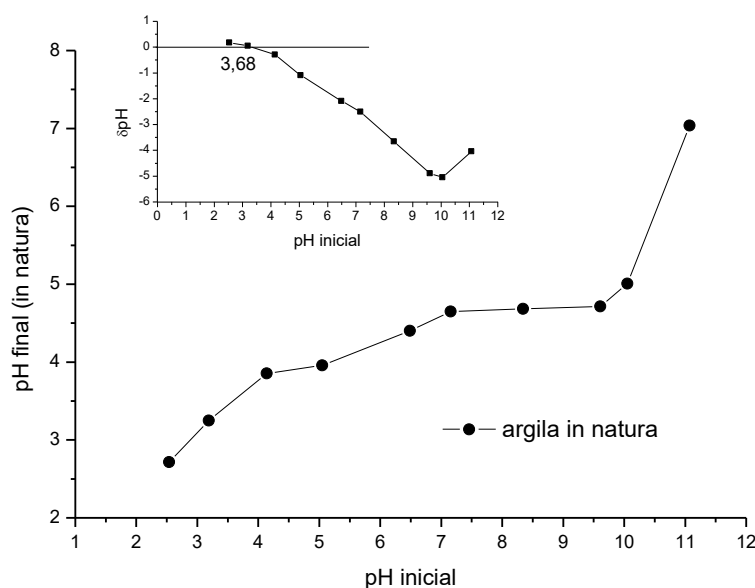


Figura 28 - Identificação do valor do ponto de carga zero para as argilas *in natura*.

Pode-se observar que a aquisição do PCZ foi de fundamental importância para se compreender a característica no adsorvente quando em contato com soluções de caráter ácido e básico. Os argilominerais são compostos por metais e silicatos que são responsáveis pela carga superficial dos adsorventes devido aos processos de dissociação que podem ocorrer (REGALBUTO; ROBLES, 2004). Desta forma, o PCZ foi calculado fazendo-se uma média aritmética dos pontos que o pH final se mantém constante (Figura 28), como também pode ser calculado pela representação da variação do pH final ser nula em relação ao pH inicial. Na argila *in natura*, o valor de PCZ obtido foi aproximadamente 3,68 (Figura 28). Para os processos de adsorção em que as soluções de pH do adsorvato esteja abaixo do PCZ (solução $\text{pH} < 3,68$) do adsorvente há presença de cargas positivas na superfície do adsorvente, logo o adsorvente irá interagir melhor com substâncias aniônicas. Quando em contato com

soluções que esteja com pH acima do PCZ (solução pH > 3,68), a superfície do adsorvente apresentará cargas predominantemente negativas promovendo a adsorção de substâncias catiônicas (SILVA *et al.*, 2010). Desta forma, analisando a superfície e a solução do adsorvato compreende-se a formação de espécies carregadas ou neutras das moléculas da SAA e o desenvolvimento de cargas na superfície da argila. No caso deste trabalho, as soluções de estudo em pH 4 e pH 8 encontram-se fundamentalmente na forma molecular neutra devido aos valores de pK_a , como visto na Figura 9. Nesses valores de pH a superfície está carregada negativamente (pH 4 e pH8 maiores que o valor de PCZ). De acordo com os grupos funcionais presentes na molécula da SAA (sulfonamida e amina), a sua distribuição em relação ao pH (Figura 13) e a superfície existente do adsorvente foi possível constatar que a adsorção do antibiótico em estudo ocorre fundamentalmente por interações entre o adsorvente e o adsorvato por ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas (dipolo-dipolo) e interações de Van der Waals.

5.3.2. Capacidade de troca catiônica

Os resultados desse experimento foram obtidos com o objetivo de avaliar a capacidade de troca de íons envolvendo os cátions da solução e da argila que são adsorvidos em uma superfície carregada eletricamente, podendo variar de acordo com as modificações do material seja por processos físicos ou químicos (MEURER, 2000). A CTC está diretamente relacionada à atividade da argila, sendo de alta seletividade aquela que apresenta alto valor de CTC. Os resultados dos ensaios pelo método de adsorção de azul de metileno (AAM) para adquirir a CTC estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de azul de metileno para o CTC.

Amostra	V_{AM} (mL)	CTC (meq/100g)
<i>in natura</i>	22	44
200°C	24	48
NaCl 1M	28	56

De acordo com Keller (1982) e Sparks (2003), as esmectitas compreendem três tipos de argilas mais utilizadas industrialmente que são a montmorilonita sódica, a montmorilonita de cálcio e a hectorita. A argila *in natura*, tratada com 200°C e 1 M de NaCl, apresentaram valores de capacidade de troca de cátions em 44, 48 e 56 meq/100g, respectivamente (Tabela 10). Estes valores indicam que a argila esmectita em estudo pertence à categoria das montmorilonitas cálcicas devido aos valores de CTC entre 40 e 70 meq/100 g, visualizada na Tabela 2 (SPARKS, 2003). Quando a atividade da argila é alta, a argila apresenta altos valores de CTC, de acordo com a Tabela 02, a estrutura do argilomineral nestes casos é representada devido à capacidade de troca de água das camadas intermediárias e os cátions associados com moléculas orgânicas mais polares. Desta forma, as argilas neste trabalho apresentaram valores de CTC que caracterizam a atividade moderada, ou seja, moderada hidratação (capacidade de absorver água e por consequência maior capacidade de expansão), sendo que o tratamento químico com NaCl resultou em maior CTC, o que representa maior capacidade de hidratação em relação às outras amostras (KELLER 1982; RABE, 2003).

5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura/ Espectroscopia dispersiva de energia

Os resultados das micrografias eletrônicas de varredura das amostras da argila: *in natura*, tratadas a 200°C, tratadas com 1 mol L⁻¹ de NaCl estão apresentadas nas Figuras 29, 30, 31 e 32 para as ampliações de x1000, x2000, x5000 e x10000, respectivamente. A partir das micrografias eletrônicas de varredura das amostras da argila em diferentes tratamentos observa-se que com os tratamentos realizados as camadas vão formando uma morfologia irregular com dimensões variáveis e com presença de aglomerados não uniformes concordando com a literatura para este grupo de argilas, segundo Gomes (1988).

Utilizando as ampliações de x1000 (Figura 29) e x2000 (Figura 30), foi possível identificar estas características citadas para as amostras sem e com tratamento. As argilas com tratamento térmico (Figuras 29.B e 30.B) e químico (Figuras 29.C e 30.C), apresentaram uma estrutura menos compacta em relação à *in natura* (Figuras 29.A e 30.A), uma vez que no tratamento a 200°C gera pequenas aglomerações de partículas individuais, em forma esférica, e observa-se de forma mais nítida com a aplicação do

tratamento químico, podendo ser comparado com semelhante comportamento pelos estudos de He *et al.* (2000) e Vilar (2009).

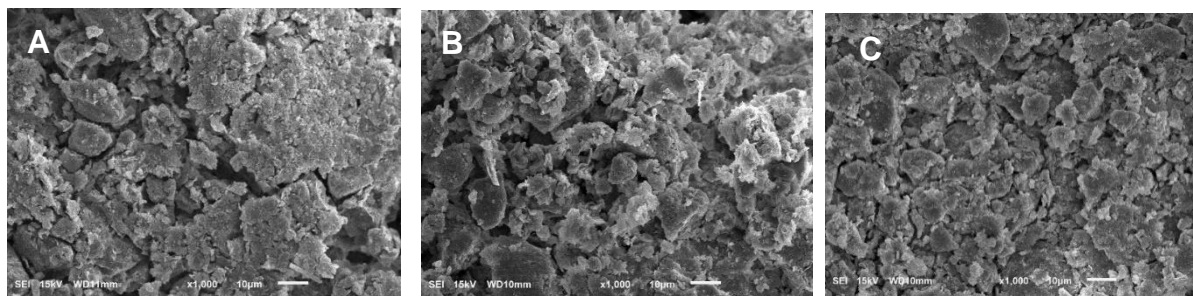


Figura 29 - Micrografias com ampliações de x1000 para as argilas *in natura* (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L⁻¹ (C).

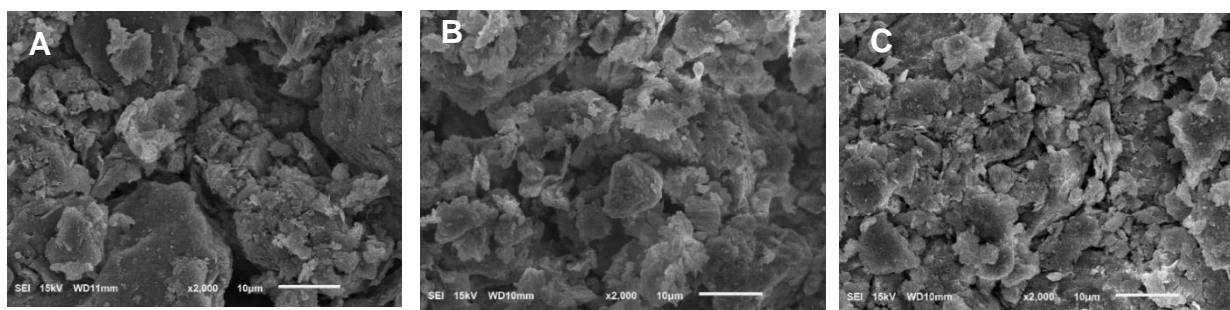


Figura 30 - Micrografias com ampliações de x2000 para as argilas *in natura* (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L⁻¹ (C).

As Figuras 31 e 32 de ampliação x5000 e x10000, respectivamente, mostram que as argilas ativadas a 200°C (Figuras 31.B e 32.B) e ativadas com sal NaCl (Figuras 31.C e 32.C), possuem formas lamelares mais irregulares em relação da argila *in natura* (Figuras 31.A e 32.A). Além disso, as camadas das argilas ativadas apresentaram-se mais sobrepostas em relação à sem tratamento, exibindo um aspecto menos compacto e mais poroso, visto nas imagens de ampliação x10000. Como consequência da maior porosidade, as argilas ativadas podem adquirir maior área superficial de contato que por sua vez influencia na melhora capacidade de adsorção (PEREIRA, 2008).

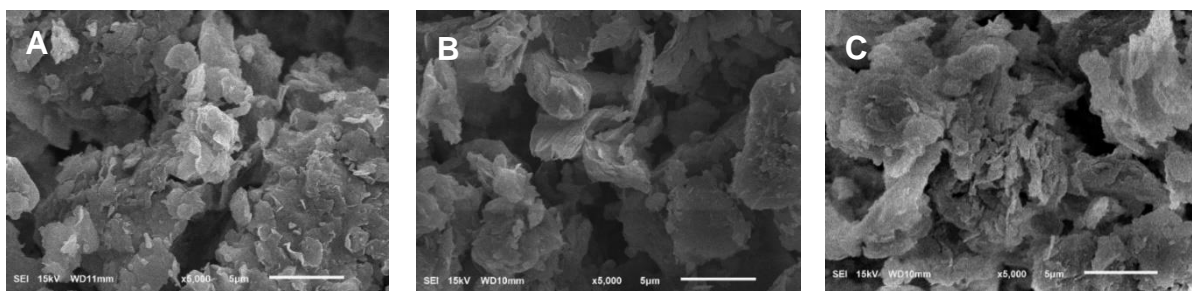


Figura 31 - Micrografias com ampliações de x5000 para as argilas *in natura* (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L⁻¹ (C).

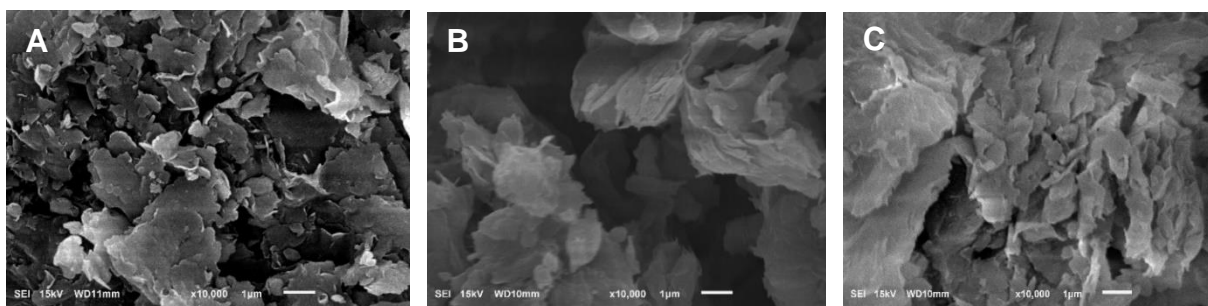


Figura 32 - Micrografias com ampliações de x10000 para as argilas *in natura* (A), ativada a 200°C (B) e ativada com NaCl 1 mol L⁻¹ (C).

Na Figura 33 estão mostradas as micrografias da argila após a adsorção do composto orgânico, nas ampliações de x1000, x2500 e x5000, (Figuras 33.A, 33.B e 33.C, respectivamente).

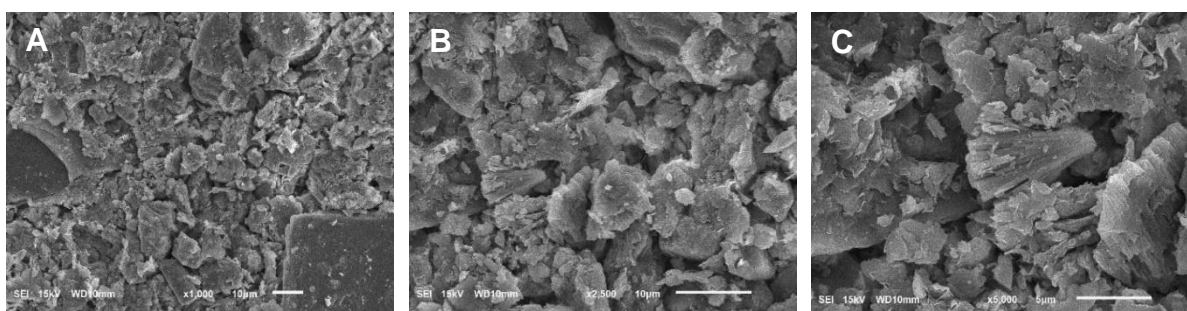


Figura 33 - Micrografias com ampliações de x1000 (A), x2500 (B) e x5000 (C) para a argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L⁻¹ após adsorção da SAA.

Na Figura 33.A, para um ampliação de x1000, é possível observar que a morfologia da argila após a adsorção apresentou-se menos compactada e mais porosa em relação ao estado inicial da argila também em ampliação em x1000 (Figura 29.A) e argila com tratamento químico antes da adsorção (Figura 29.C). Comparando-se as micrografias de ampliação x5000 para a argila tratada com NaCl antes da adsorção

(Figura 31.C) e a após a adsorção (Figura 33.C), observou-se uma diferença nos aglomerados, os quais adquiriram maior heterogeneidade após a adsorção. Os espectros de EDS e a quantificação dos elementos encontrados estão demonstrados nas Figuras 34, 35, 36 e 37 para as argilas *in natura*, ativada a 200°C, com 1 mol L⁻¹ de NaCl e argila após a adsorção com o composto orgânico, respectivamente.

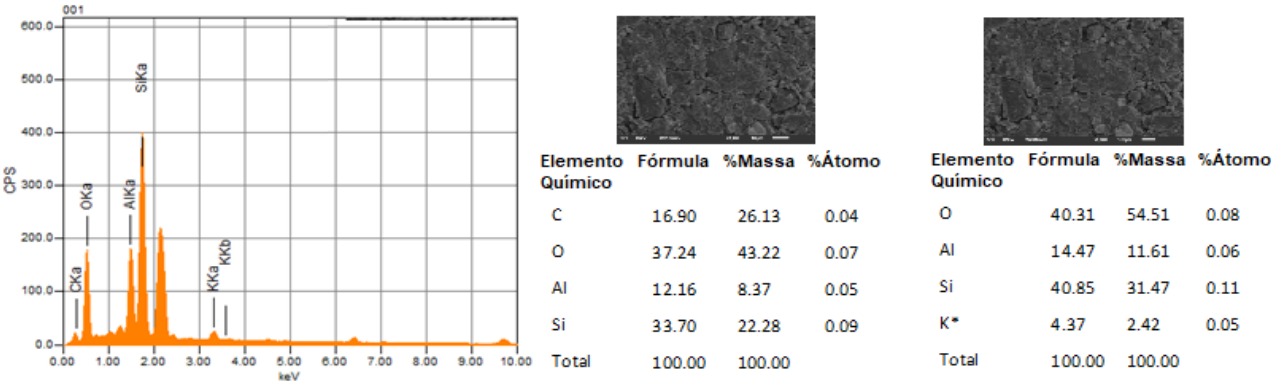


Figura 34 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila *in natura*.

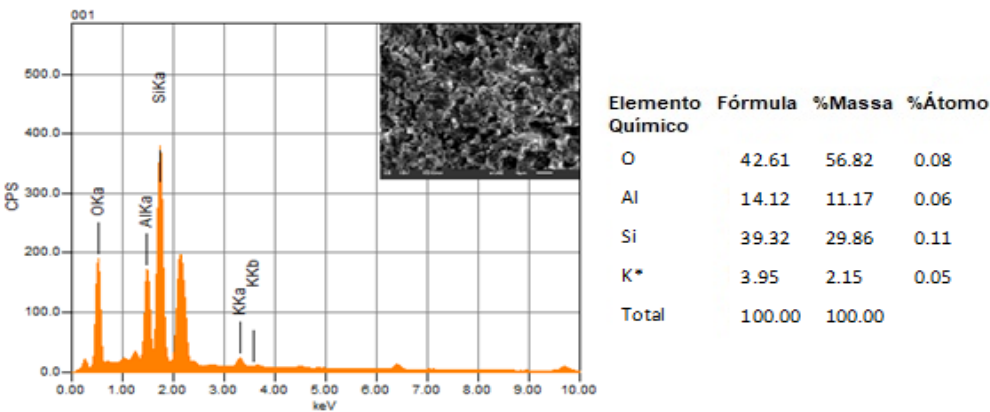


Figura 35 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila ativada a 200°C.

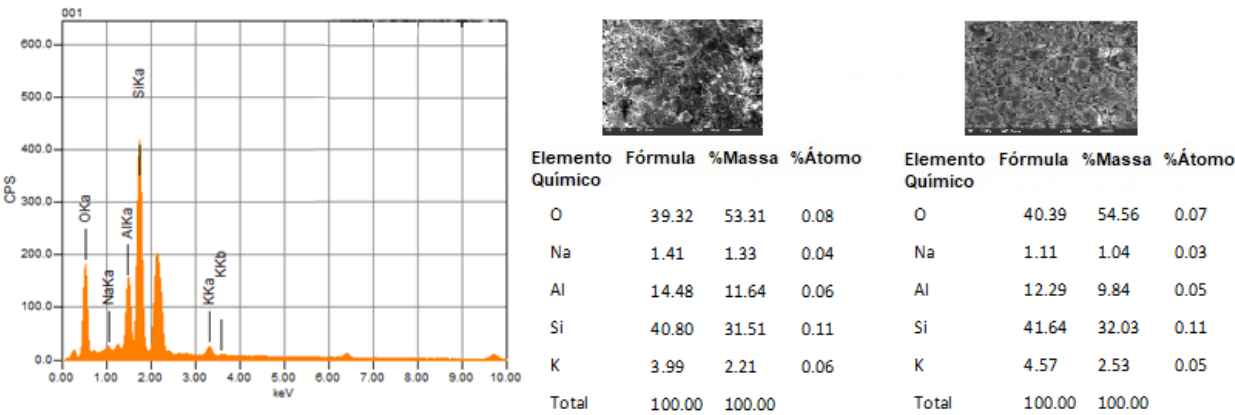


Figura 36 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L⁻¹.

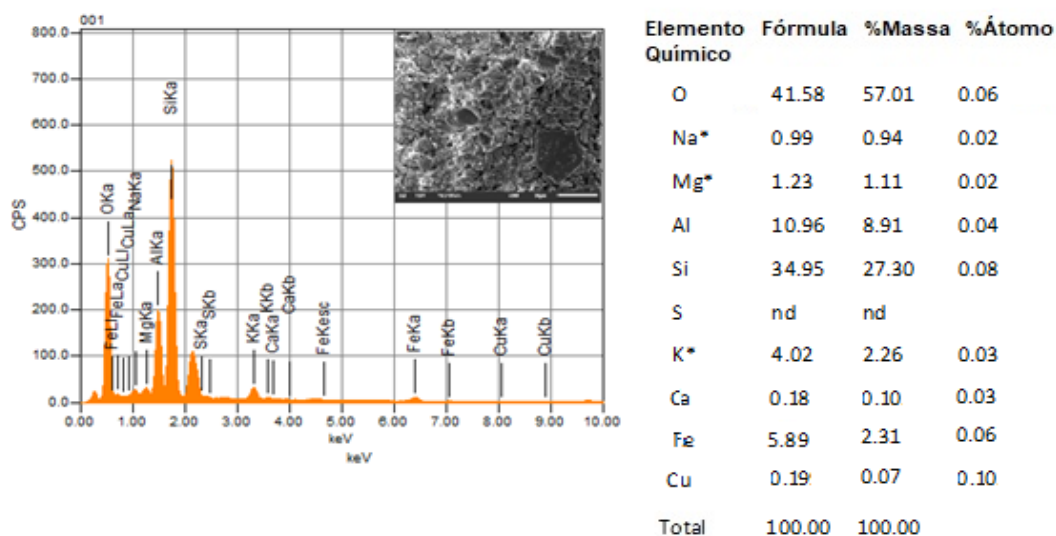


Figura 37 - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da argila tratada quimicamente com NaCl 1 mol L⁻¹ após a adsorção com a SAA.

A análise qualitativa aproximada da composição química de todas as amostras mostrou a presença de silício, oxigênio, potássio e alumínio como os principais elementos da estrutura da argila, os quais são característicos da esmectita (HILDEBRANDO, 2014). Além dos elementos principais, verificou-se a presença de carbono (Figura 34) na esmectita *in natura*, o que pode ser devido a presença de matéria orgânica nas argilas. Já na Figura 36, verificou-se a presença do elemento sódio (Na) e a ausência do elemento cloro (Cl) o que possibilita a confirmação do tratamento químico realizado com 1 mol L⁻¹ de NaCl a partir de uma lavagem eficiente eliminando Cl⁻. Na Figura 37, observa-se que a argila após adsorção apresenta a porcentagem em massa para o elemento sódio reduzida (0,94%) e em maior porcentagem para o elemento oxigênio (57,01%) em relação a argila tratada com NaCl (1,33% para o sódio e 54,56% para o Oxigênio), Figura 36. Este fato indica uma possível troca do sódio pelas moléculas de SAA durante a adsorção.

5.3.4. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos minerais. Com isso, os argilominerais e outros minerais, tanto primários quanto secundários, podem ser caracterizados com base em suas características cristalográficas (ALBERS *et al.*, 2002).

Os padrões de difração dos materiais adsorventes foram adquiridos por meio de um estudo qualitativo e das distâncias interplanares calculadas pela Lei de Bragg (Equação 20). Na Figura 38 observa-se o difratograma de raios-X da argila *in natura* mediante uma comparação entre os picos cristalográficos. A simbologia existente nos gráficos se refere aos argilominerais: Grupo da Esmeclita (E); Quartzo (Q - SiO_2); Caulinita (C - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e Albita (A - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$).

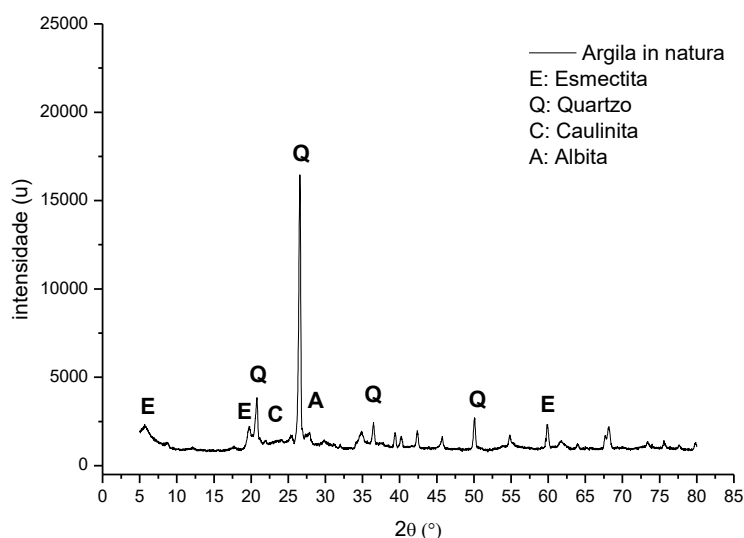


Figura 38 - Difratograma de raios-X para a amostra da argila *in natura* evidenciando os minerais existentes.

Como pode ser observado, o difratograma de raios-X da amostra da argila *in natura* evidencia a presença de minerais do grupo da esmeclita, pois apresenta um pico de difração em aproximadamente $5,72^\circ$ com espaçamento basal (d) de $15,45 \text{ \AA}$. Segundo Gaines *et al.* (1997) e Grim (1968), uma distância interplanar entre 12 a 15 \AA é característica de argilas esmeclitas no estado normal. Tanto para a argila *in natura* quanto para as outras amostras com tratamento foi identificado um pico de difração em $59,93^\circ$, com distância interplanar de $1,54 \text{ \AA}$, característicos das argilas trioctaédricas com estrutura esmeclita que, de acordo com Gomes (1988), Prihod'ko *et al.* (2004) e Moreno (2012), estão entre $1,53 \text{ \AA}$ e $1,55 \text{ \AA}$.

O difratograma de raios-X (Figura 38), mostra a presença de quartzo devido ao pico de maior intensidade ($2\theta = 26,56^\circ$) com distância interplanar de $3,35 \text{ \AA}$. Há também outro pico em $2\theta = 20,82^\circ$ com distância basal em $4,26 \text{ \AA}$, confirmando a presença do quartzo como impureza, conforme o estudo de Rodrigues (2010). Em menor quantidade, o difratograma também revelou a fase da caulinita ($2\theta = 23,50^\circ$) caracterizada com a distância interplanar de $3,79 \text{ \AA}$ e pico de pouca intensidade. Nota-

se, também, o pico de difração em $2\theta = 27,35^\circ$ com distância basal de $3,26 \text{ \AA}$, que evidencia a característica mineralógica da fase albita (mineral da categoria do feldspato sódico) (MORENO, 2012). Para efeito comparativo, a Figura 39 mostra os difratogramas das análises da amostra *in natura*, tratada a 200°C e com tratamento com solução de NaCl 1 M, juntamente com cinco picos que sofreram alteração no espaçamento basal.

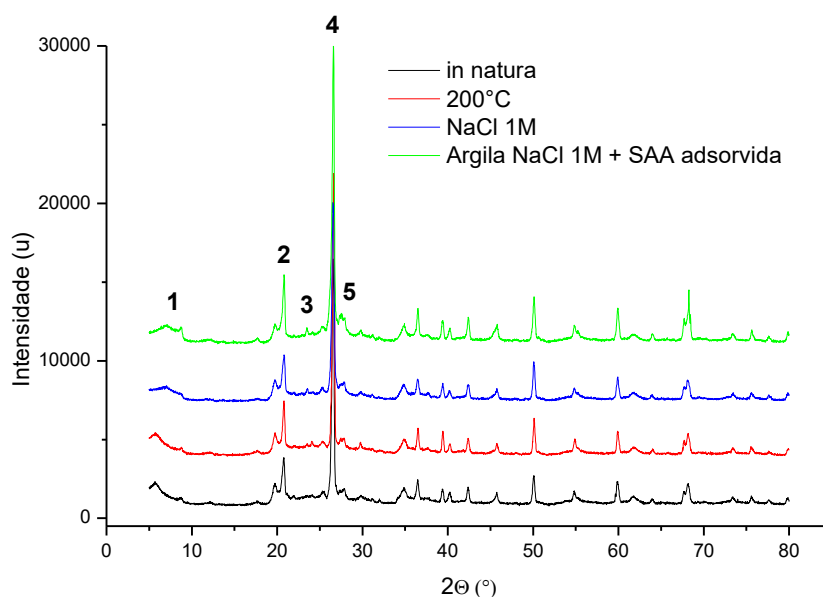


Figura 39 - Difratograma de raios-X para a amostra da argila *in natura*, a 200°C e 1 mol L^{-1} de NaCl.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores das distâncias interplanares referentes aos seis picos identificados na Figura 39, estimados a partir dos difratogramas de raios-X da argila *in natura*, com tratamento térmico a 200°C , com tratamento com NaCl e após a adsorção da SAA.

Tabela 11 – Valores das distâncias interplanares referentes aos picos de reflexão da argila sem e com tratamento.

Argila	Picos de difração do DRX				
	1	2	3	4	5
	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
<i>in natura</i>	15,4580	4,2766	3,7906	3,3576	3,2682
200 °C	15,3508	4,2726	3,6899	3,3489	3,2106
NaCl	12,5623	4,2685	3,7811	3,3601	3,2061
Após a Adsorção	12,4738	4,2665	3,7938	3,3539	3,1948

Conforme exposto anteriormente na Figura 38, os picos de difração 1 corresponde a esmectita, 2 e 4 correspondem a fase quartzo, 3 a caulinita e 5 a albita. Analisando a Figura 39 e Tabela 11, o tratamento térmico e químico realizado na argila provocou alteração da cristalinidade e da estrutura do material, confirmado pelo deslocamento dos picos característicos. Observando o pico 1, referente a amostra *in natura*, tem-se uma distância basal em 15,45 Å, a qual diminuiu para 12,56 Å após o tratamento químico. Essa diminuição pode ser atribuída ao enriquecimento da intercamada com íons sódio (Na^+) após o tratamento com NaCl. Além disso, o tratamento químico provocou diminuição da intensidade do pico de difração, o que pode ser atribuído a uma diminuição da cristalinidade do material (LEITE et al. 2000).

Para as argilas *in natura* e tratada a 200°C, é possível que tenha a presença de cálcio (Ca^{2+}) como cátion intercalar, uma vez que suas distâncias interplanares (15,45 Å e 15,35 Å, respectivamente) corroboram com os valores da literatura de aproximadamente 15,50 Å, causados pelo maior espaçamento entre as camadas, justificando assim os valores de CTC adquiridos que representa uma esmectita cálcica, de acordo com Gomes (1988) e Bertella (2010). O valor da distância interplanar (12,56 Å) conferido à argila pelo tratamento químico, indica o Na^+ como cátion intercalar, uma vez que a distância interplanar se aproxima do valor descrito na literatura de 12,5 Å (GOMES, 1988; BERTELLA, 2010). Este indicativo, da presença do Na^+ no DRX corrobora com os resultados adquiridos dos valores de EDS encontrados na Figura 36, que constatou o elemento sódio nesta amostra.

Os picos de difração 2, 3 e 4, apresentaram alteração na distância basal da argila *in natura* em relação aos tratamentos. O tratamento a 200°C confere um aumento da intensidade desses picos e por consequência um aumento na sua cristalinidade. O pico de difração 3 (fase caulinita) apresentou uma diminuição da distância interplanar (3,68 Å) em relação a *in natura* (3,79 Å), tratada com 1M de NaCl (3,78 Å) e após a adsorção (3,79 Å). Isso implica em mudanças no padrão regular da estrutura da argila *in natura* (SPARKS, 2003). O pico de difração 2 ($d = 4,27$ Å) sofreu deslocamento quando a argila foi submetida a tratamento químico. A distância interplanar diminuiu devido ao tratamento com sal inorgânico (4,26 Å) e também após a adsorção (4,26 Å). Já para o pico de difração 4 ($d=3,35$ Å) a distância interplanar foi reduzida após o tratamento térmico (4,34 Å), e foi aumentada após o tratamento químico (4,36 Å), permanecendo constante após a adsorção da SAA.

O pico de difração 5 (fase do feldspato) apresentou uma maior intensidade quando a argila sofreu o tratamento químico em relação à *in natura*. Segundo Moreno (2012) e Zadinelo (2014), isso pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade bem como à presença de sódio, assim como constatado nos resultados de MEV. É possível notar que a distância interplanar da argila *in natura* (3,26 Å) foi reduzida quando se aplicou a ativação a 200°C (3,21 Å), o tratamento químico (3,20 Å) e quando se realizou o experimento de adsorção da SAA (3,19 Å).

6 CONCLUSÃO

Nesse estudo mediu-se a eficiência da adsorção da solução de sulfanilamida na argila do tipo esmectita com diferentes tipos de modificações. Os experimentos de adsorção em batelada que demonstraram melhores resultados foram obtidos para as soluções de SAA em pH 4 com a argila tratada a 200°C e em solução de pH 8 com a argila tratada com 1 mol L⁻¹ de NaCl, de acordo com as quantidades adsorvidas do antibiótico por unidade de massa do adsorvente (1,52 mg g⁻¹ e 2,96 mg g⁻¹, respectivamente) e maiores % de remoção (10,62% e 27,38 %, respectivamente). O tempo de equilíbrio do processo foi alcançado em 120 min para todos os tratamentos estudados.

O mecanismo da adsorção foi estudado a partir dos modelos cinéticos não lineares, os quais indicaram que a cinética para a adsorção de SAA em solução de pH 4 com argila tratada a 200°C é descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Por outro lado, em solução com o pH 8 e a argila tratada com sal inorgânico, a adsorção da SAA seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

A capacidade máxima de adsorção, investigada utilizando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin, foi obtida para a solução do adsorvato em pH 8 e com a argila tratada quimicamente com NaCl. Os resultados encontrados pelo método não-linear são bastante semelhantes aos resultados encontrados experimentalmente e o equilíbrio de adsorção pode ser descrito pela isoterma de Langmuir, conforme indicou o coeficiente de determinação (R^2 em 0,997). A quantidade máxima adsorvida pela argila foi de 40,56 mg g⁻¹ e 79,79 mg g⁻¹ para as temperaturas de processo em ambiente (25°) e 55°C, respectivamente, a qual pode ser considerada satisfatória uma vez que o composto em estudo é caracterizado no meio ambiente como micropoluentes.

A temperatura do processo tem grande influência na remoção da SAA pela argila e o processo caracteriza-se como espontâneo. Os valores de ΔH e ΔS foram 15,08 KJ mol⁻¹ e 0,06 KJ mol⁻¹K⁻¹, respectivamente, e corresponderam a um processo de fissorção e endotérmico. Foram obtidos valores negativos de ΔG para todas as temperaturas estudadas onde possibilitou identificar o aumento da temperatura gerando um aumento da capacidade de adsorção.

O material adsorvente foi caracterizado antes e após a adsorção da sulfanilamida. O ponto de carga zero da argila foi determinado em 3,68 e teve grande influência na adsorção uma vez que as cargas na superfície do adsorvente interferem na remoção do adsorvato. O material adsorvente estudado apresentou em sua composição a predominância do argilomineral esmectítico, fato comprovado pelas técnicas estudadas. A técnica de DRX confirmou a presença de fases cristalinas referentes aos minerais do tipo esmectita, tais como quartzo, caulinita e albita e os valores de CTC foram descritos pela literatura para argilas esmectíticas. A. Os picos de difração sofreram deslocamentos indicando mudanças estruturais nas camadas de acordo com a modificação térmica e química realizadas. Através da MEV foi possível verificar a morfologia porosa do sólido e o resultado da análise de EDS possibilitou confirmar a presença de sódio na argila de tratamento químico realizado com NaCl. Assim, as argilas estudadas, principalmente a com tratamento químico 1 mol L^{-1} de NaCl, possuem potencial para serem utilizadas como adsorventes alternativos de baixo custo para tratamento de efluente e águas contendo os contaminantes emergentes como a sulfanilamida, assim como outros que possuam as mesmas características.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. **Journal of the Chemical Society**. v. 73, p. 456-464, 1977.
- ALABURDA, J. *et al.* M. Sulfonamidas em leite por cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pré-coluna e detecção por fluorescência. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.42, p. 1587-1592, 2007.
- ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. v. 48, n.305. p. 34-37. 2002.
- AL-JLIL, S. A.; ALSEWAILEM, F.D. Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. **Applied Clay science**. v. 42, p. 671-674, 2009.
- AKCAY, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280. p.299–304. 2004.
- AKCAY, M. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations **Journal of Colloid and Interface Science**. v.296. p. 16–21. 2006.
- ANDREOZZI R., MAROTTA R., PAXEUS N. Pharmaceutical in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v.50, p.1319-1330, 2003.
- ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 8ª ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, RJ. v. 2. 2008.
- AVISAR, P.; LESTER, Y.; RONEN D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n.14, p. 4278-4282, 2009.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 14-16, 2003.

BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M.T.; BARBER, L. B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the united states - i) groundwater. **Science of The Total Environment**. v. 402. p. 192-200. 2008.

BECKER, A.G.; MORAES, B. S.; MENEZES, C. C. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silver catfish, *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology Environment Safety**, v. 72, p. 1734 – 1739, 2009.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, n. 1 p. 127–133, 2009.

BELVER, C.; MUÑOZ, M. A B.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chemistry of Materials**. v. 14, p. 2033-2043, 2002.

BERTELLA, F., SCHWANKE, A. J., WITTEE LOPES, C. W., PENHA, F. G. Study on the acid activation of a bentonite clay. **Perspectiva**, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111. 2010.

BRANDÃO, P.C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Química. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU. Uberlândia, MG. 160 f., 2006.

BROWN K.D. *et al.* Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **Science of the Total Environment**. v.366, p.772-783, 2006.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. LTC Ed. 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.

CAMARGO M. M. P.; MARTINEZ, C. B. R. Histopathology of gills, kidney and liver of a neotropical fish caged in an urban stream. **Neotropical Ichthyology**. v. 5, n. 3, p. 327-336, 2007.

CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA J.M., Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research** v. 39, p. 4790-4796. 2005.

CARVALHO, D. T.; MUNIZ, J. A.; BEIJO, L. A. **Comparação das estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas por regressão linear e não linear**. In: 60ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria (RBras) e o 16º Simpósio de Estatística Aplicada a Experimentação Agronômica (SEAGRO), Presidente Prudente. Anais da 60ª RBras. 2015.

CASANOVA, F.J. **O ensaio de azul de metileno na caracterização de solos lateríticos**. Reunião anual de pavimentação, Salvador, BA. v. 2. p. 279-286, 1986.

CEA, M., SEAMAN, J.C., JARA, A., MORA, M.L., DIEZ, M.C. Kinetic and thermodynamic study of chlorophenol sorption in an allophanic soil. **Chemosphere**. v. 78, p. 86–91. 2010.

CHEMICALIZE, 2019. [Base de dados]. **Visualizador de propriedades da sulfanilamida**. Disponível em: <https://chemicalize.com/#/structure-search/sulfanilamide/calculation> Acesso em: 14 jan 2019.

CHURCHMAN, G. J. Modification of bentonite with different polycations for the uptake of aromatic hydrocarbons from water. **Proceedings International Workshop of Activated Clays**. In: Volzone, C. (Ed.). La Plata, Argentina, p 9-19, 1998.

CIOLA R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed. Ed. Moderna. Editora da Universidade de São Paulo, SP. 377 p. 1981.

CLARK, H.L.M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 f. 2010.

CRISAFULLY, R. *et al.* **Bioresearch Technology**. v. 99. p. 4515–4519. 2008.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R.M.; CHIELLINE, E. Chitosan—A versatile semi- synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v.36, n. 8, p. 981–1014, 2011.

DAUGHTON, C.; TERNES, T. Pharmaceutical and personal care products in the environment: Agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**. v. 107. p. 907-938. 1999.

DIAS, A.F.J. **Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação**. (Dissertação). Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, SP. 82 f. 2011.

DÍAZ F. R.V.; SANTOS S. P. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**. São Paulo. v. 24. n. 3. p. 345-353. 2001.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

DRILLIA P., DOKIANAKIS, S. N.; FOUNTOULAKIS, M. S.; KORNAROS, M.; STAMATELATOU K.; LYBERATOS G. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. **Journal of Hazardous Materials**. v. 122. p. 259–265. 2005.

FAVIER, M. *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the screening of pharmaceuticals and metabolites in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. In: International Conference on Sustainable Sanitation, “**Food and Water Security for Latin America**” (A.B. dos Santos, ed.). Proceedings, Fortaleza, CE. v. 59. p. 1-9. 2007.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FENT K., WESTON A.A., CAMINADA D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**., v.76, p.122-159, 2006.

FERNANDES R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** (Dissertação) de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, UFSC, SC. 91 f. 2005.

FERNÁNDEZ-BAYO J. D., NORALES R., ROMERO E. Evaluation of the Sorption Process for Imidacloprid and Diuron in Eight Agricultural Soils from Southern Europe Using Various Kinetic Models. **The Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v. 56, p. 5266–5272. 2008.

FISHER H. Polymer nanocomposite: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering.** v. 23, p. 763-772, 2003.

FOUST, S. A. *et al.* Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva.** (Dissertação) Mestrado em Engenharia Química. Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química da UFSC. Florianópolis, SC. 91 f. 2004.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. **Journal Physical Chemistry.** v.57, p.385-470, 1906.

FUKAHORI, S. *et al.* pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. **Desalination.** v.275, p.237–242, 2011.

GAINES, R. V. *et al.* **Dana'S new mineralogy.** 8 ed. John Wiley & Sons ed., 1819 p. 1997.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. **Química Nova.** São Paulo. v. 30. n. 3. p. 695-706. 2007.

GIL, E. D. S., MATHIAS, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químicos- Farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia,** v.2, p.87-93, 2005.

GOMES. C. F. Argilas: O que são e para que servem. Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, p. 457, 1988.

GONÇALVES, A.C J. *et al.* Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010

GRACIA-LOR, E. *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the spanish mediterranean area of valencia. **Chemosphere**. v. 87, p. 453-462. 2012.

GRIM, R. E., 1968. **Clay Mineralogy**, McGraw -Hill, New York, USA.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**. São Paulo, v. 23. n. 1. p. 71-78. jan. 2000.

GUERRA D.L. *et al.* Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. **Cerâmica**, v.52, n.323, p.200-206, 2006.

GUIMARÃES, D.O., MOMESSO, L.S., PUPO, M.T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectiva para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**. v. 33, p. 667-679, 2010.

GULKOWSKA A. *et al.* Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. **Water Research**. v.42, p.395-403, 2008.

GUO, C. S.; XU, J.; ZHANG, Y.; HE Y. Hierarchical mesoporous TiO₂ microspheres for the enhanced photocatalytic oxidation of sulfonamides and their mechanism. **RSC Advances**. v.2. n. 11.p. 4720–4727. 2012.

GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C.; Separation of p-Xylene from C₈ Aromatics on Binder-Free Hydrophobic Adsorbent of MFI Zeolite. I. Studies on Static Equilibrium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 149-161, 2000.

GUO, X., YANG, C., DANG, Z., ZHANG, Q., LI, Y., MENG, Q. Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite. **The Chemical Engineering Journal**. v.223, p. 59–67. 2013.

HAMDAOUI, O. *et al.* Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **The Chemical Engineering Journal**. v.143, p. 73 – 84, 2008.

HE, C.; MAKOVICKY, E.; OSBAECK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 141. 2000.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. **Toxicology Letters**. v.131 p. 5–17. 2002.

HILDEBRANDO, E. A. *et al.* Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevevnsita. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 273-278.

HILEMAN, B. Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products, **Chemical & Engineering News**. v. 79. p. 31–33. 2001.

HIRSCH R., TERNES T.A., HABERER K., KRATZ K.-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science oh the Total Environment**. v. 225. p. 109–118. 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171 - 177, 2004.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**., v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. **Journal of Environmental Management**. v. 92. n.10. p. 2304–2347. 2011.

INGERSLEV, F.; HALLING-SØRENSEN, B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 19. n. 10. p. 2467–2473. 1999.

ISHIDA H., CAMPBELL S., BLACKWELL J. General approach to nanocomposite preparation. **Chemistry of Materials**. v. 12, n. 5, p. 1260-1267. 2000.

JAIN C.K.; SHARMA M. K.; Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindon: adsorption models and kinetics. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 137, n.1–4, p. 1–19. 2002.

JELIC, A., *et al.* 2012. Emerging and Priority Pollutants in Rivers. **The Handbook of Environmental Chemistry**. v.4, p.1–24. 2012.

JONES, O.A., LESTER, J.N., VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? **Trends Biotechnology**. v. 23, p. 163-167. 2005

JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N. LESTER, J.N. Human pharmaceuticals in the aquatic environment — a review, **Environmental Technology**. v. 22. p.1383–1394. 2001.

KANAPITSAS A., PISSIS P., KOTSILKOVA R., Dielectric studies of molecular mobility and phase morphology in polymer–layered silicate nanocomposites. **Journal Non-Crystalline Solids**. v. 305, p. 204-211. 2002.

KARTHIKEYAN K.G.; MEYER M.T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**. v.361, p. 196-207, 2006.

KELLER, W. D. Applications of scanning electron microscopy to clays and other fine-grained minerals. **Proceedings Process Mineralogy II**. Hagni, R.D., ed. Metallurgical Society, AIME, pp. 245–261. 1982.

KIM, S.H.; SHON, H.K.; NGO, H.H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 16 . p. 344–349. 2010.

KOBYA, M et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 1518-1521, 2005.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T.; Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science Technology**. v. 36. n. 6. p. 1202-1211. 2002.

KOT-WASIK, A.; DEBSKA, J.; NAMIES'NIK, J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 557- 568, 2006.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 14–21, 2005.

KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 34, p. 1440-1448, 1995.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment. — A review — part I. **Chemosphere**. v. 75. p. 417–434. 2009a.

KÜMMERER, K., The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354 –2366, 2009b.

KYARIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LANGFORD, J.I.; WILSON, J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p.102-113, 1978.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, p.1361-1403, 1918.

LAZARIDIS N K, ASOUHIDOU D D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO(3) hydrotalcite. **Water Research**. v 37. n.12. p. 2875–2882. 2003.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Química. Nova [online]**. vol.23, n.3, p.297-302. 2000.

LENARDA, M.; STORARO, L. TALONA, A; MORETTI, E.; RIELLO, P. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 537-543, 2007.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. **American Water Works Association**. New York: McGraw-Hill: 5ª Ed. v. 1, 1999.

LIMA, R. S. L. **Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos de Águas Naturais por Clarificação Associada à Adsorção em Carvão Ativado em Pó**. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 128 f. 2013.

LINDBERG, R., *et al.* Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. **Chemosphere**. v. 57. n. 10. p. 1479 – 1488. 2004.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104- 109, 1999.

MAGALHAES, M. F. M. C. **Remoção de produtos farmacêuticos da água utilizando cascas de carvalho**. (Dissertação) Mestrado em engenharia do ambiente. Universidade de trás-os-montes e alto douro. Vila Real.104 f. 2016. .

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. **Chemical Engineering and Processing**. v.46, p. 1020–1029, 2007. .

MASZKOWSKA, J.; WAGIL, M.; MIODUSZEWSKA, K. KUMIRSKA, J.; STEPNOWSKI, P.; BIAŁK-BIELIN´SKA, B. Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil. **Chemosphere**. Vol. 111. p. 568-574. 2014. .

MESSINA P. V., SCHULZ P. C. Adsorption of reactive dyes on titaniasilica mesoporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n.1, p. 305–320. 2006. .

MEURER E.J., RHENHEIME D., BISSANI C.A. **Fenômenos de superfície**. In Meurer EJ (Ed.). Fundamentos de Química do Solo. Porto Alegre: Genesis; 2000. .

MIAO X.S., BISHAY F., CHEN M., METCALFE C.D. Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. **Environmental Science Technology**. v.38, n.13, p.3533-3541, 2004. .

MIRANDA, S. I. M. **Remoção de Fármacos de Águas Contaminadas. Avaliação de vários Substratos. Escola de ciência e tecnologia**. (Dissertação) Mestrado em análises químicas ambientais. Departamento de Química, Universidade de Évora. 168 f. 2014. .

MOREIRA, J. C. et al. M. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo. **Ciência e Saúde Coletiva**. v. 7, n. 2, p. 299-311, 2002. .

MORENO, M. M. T. **Argilas**: Composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas. Tese (Doutorado em Argilas para Cerâmica). Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro, 125 f., 2012.

MUÑOZ-SANTIBURCIO, D. *et al.* Ab initio molecular dynamics study of the dehydroxylation reaction in a smectite model. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 116, p. 12203–12211. 2012.

MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; KOSA. M.; HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.; SAINZ-DIAZ C. I.; PARRINELLO M. Ab initio molecular dynamics study of the dehydroxylation reaction in a smectite model. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 116, N. 22, p. 12203–12211, 2012. CHURCHMAN, G. J. In International Workshop of Activated Clays; La Plata, Argentina, p 9, 1998.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 207-221, 2000.

NABER, K.; SORGEL, F. Antibiotic therapy - rationale and evidence for optimal drug concentrations in prostatic and seminal fluid and prostatic tissue. **Andrologia**. v. 35. p. 331-335. 2003.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, Fortaleza, CE. 256 p. 2014.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Journal of Philosophical transactions of the royal society of London**, series A: mathematical and physical sciences. v. 311, n. 1517, p. 391-409. 1984.

ONAL, Y., AKMIL-BAS_AR, C., SARICI-OZDEMIR, C. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**. v.148, p. 727–734. 2007.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. **Biodegradation**, v. 20, p. 441-446, 2009. .

PANUCCIO, M.R. *et al.* Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 364-374. 2009.

PARK S. J., SEO D. I., LEE J. R. Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. **Journal of Colloid Interface Science**. v. 251. p 160-165. 2002.

PEJON, O. J., ZUQUETTE, L. V. **Mapeamento geotécnico da folha de Piracicaba-SP (Escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. (Tese) Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 140 f. 2008.

PEREIRA, L. P. F.; MERCANTE, C. T. J. A amônia nos sistemas de criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água - uma revisão. **Boletim do Instituto de Pesca**. v. 31.n. 1. p. 81-88. 2005.

PEREIRA, P.H.F.; SILVA, M.L.C.P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de níobio hidratado. **Química Nova** [online], v. 32, n. 1, p. 7-11, 2009.

PINNAVAIA T.J., BEALL G.W. **Polymer–Clay Nanocomposites**. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK. 349 p. 2000.

PRIHOD`KO, R.; HENSEN, E. J. M.; SYCHEV, M.; STOLYAROVA, I.; SHUBINA, T. E.; ASTRELIN, I.; VAN SANTEN, R. A. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 69 p. 49-63. 2004.

QIU, H., *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University of Science A**. v.10, p.726-724, 2009.

RABE C. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2003.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for application on próton Exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. Progress report. University of Illionis. Chicago. p. 4-7. 2004.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, p. 283-288, 2007.

RICHARD, J., *et al.* Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, n. 4, p. 506 - 514, 2013.

RICHARDSON M.L.; BOWRON J.M. The Fate of Pharmaceutical Chemicals in the Aquatic Environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**. v.37, n.1, p.1-12, 1985.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**. v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.

ROBBERSON, K. A. *et al.* Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. **Chemosphere**. v.63, p. 934–941. 2006.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 260-263, 2006.

RODRIGUES, M.G.F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, v. 50, p. 190-196, 2004.

RODRIGUEZ- MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 23, p. 6998- 7006, 2004.

RUPERT, J.P., GRANQUIST, W.T., PINNAVAIA, T.J. Catalytic Properties of Clay Minerals. **Chemistry of Clays and Clay Minerals**. Mineralogical Society, London, pp. 275–318. 1987.

SANNINO, F.; DE MARTINO A.; PIGNA M.; VIOLANTE, P.; DI LEO, P.; MESTO, E.; CAPASSO, R. Sorption of arsenate and dichromate on polymerin, Fe(OH)_x-polymerin complex and ferrihydrite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 166 n. 2–3. p.1174–1179. 2009.

SANTOS J.L., APACICIO I., ALONSO E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). **Environmental International**. v.33, p. 596-601, 2007.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M.C.B.S.M.; Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of The Total Environment**. v. 461-462. p. 302-316. 2013.

SANTOS, P. de S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Edgar Blücher Ltda, v. 1, 2ª ed. São Paulo, SP. 1992.

SANTOS, P.S. Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais”, In: Edgard Blücher, **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. cap. 4. v. 1. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda. 1989.

SARMAH, A.K.; MEYER, M.T.; BOXALL, A.B.A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAS) in the environment. **Chemosphere**. v. 65. p. 725-759, 2006.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Tese (Doutorado), Ori: Maciel, M. R. W., Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP. 223 f. 2002.

SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2ª ed. Madison: Soil Science Society of America. p. 11–34. 1989.

SEKI Y, YURDAKOC K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic aspects of Promethazine hydrochloride sorption by iron rich smectite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.340 n. 1–3. p. 143–148. 2009.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 565-572, 2005.

SERENO, M. L. **Avaliação da tolerância da Cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) a metais pesados**: expressão dos genes de Metalotioneína. (Dissertação) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, SP. 94 f. 2004.

SILVA, A. R. F.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3.2, p. 26 – 35, 2008.

SILVA, A.G.; MARTINEZ, C.B.R. Morphological changes in the kidney of a fish living in an urban stream. **Environment Toxicology Pharmacology**, v. 23, p. 185-192, 2007.

SILVA, F. M. *et al.* **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (*Musa sp*)** Cadernos de Pesquisa. São Luís, Maranhão. v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela casca de banana e folhas da *Typha Angustifolia* L.** (Dissertação) Mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO. 97 f. 2015.

SOUSA, S. P. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, v1, p.408. 1989.

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry.** 2. ed. Academic Publishers, 2003. Hardbound, 352 p., 2003.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York: Oxford. 330p. 2008.

STOLKER, A.A.M.; BRINKMAN, U.A.T. Analytical strategies for residue analysis of veterinary drugs and growth-promoting agents in food-producing animals- a review. **Journal Chromatography A.** v. 1067, p. 15-53, 2005.

TAMBOSI, J.L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** (Tese) Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 141 f. 2008.

TAMTAM F.; MERCIER, F.; LE BOT, B. EURIN, J. TUC DINH, Q.; CLÉMENT, M.; CHEVREUIL, M. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. **Science of the Total Environment.** v. 393, n. 1, p 84-95, 2008.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and Kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal,** v. 127, p.111-119, 2007.

TAYLOR, D. R.; JENKINS, D. B. **Acid activated clay.** In *SME Fall Meeting, St. Louis, 1986*, SME; St. Louis. Paper no 86, p 365 and Figure 3. 1986. THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science.** v. 166, n. 2, p. 145–167, 2003.

THIELE-BRUHN, S., AUST, M.O. Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.47, p.31-39, 2004.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 108 f, 2014.

ULSON, S. A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y. In: **Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p. 1-8, 2003.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA-SANTOS, P. Efeito do ataque ácido, da ordem de adição dos reagentes e do tipo de cátion interlametlar em esmctitas I. Distribuição de poros por porosimetria de mercúrio. **Cerâmica**. v. 37, p.70-75. Anexo 29. 1991.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environment Toxicology Pharmacology**. v. 13. p. 57-149. 2003.

VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - a review. **Science of The Total Environment**. v. 429, p. 123-155. 2012.

VIDAL, C.B., SEREDYCH, M., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., NASCIMENTO, R.F. Effect of nanoporous carbon surface chemistry on the removal of endocrine disruptors from water phase. **Journal of Colloid and Interface science**. v. 449, p.180–191, 2015a.

VIDAL, C.B., DOS SANTOS, A.B., DO NASCIMENTO, R.F., BANDOSZ, T.J. Reactive adsorption of pharmaceuticals on tin oxide pillared montmorillonite: Effect of visible light exposure, **Chemical Engineering Journal**, v.259, p. 865-875, 2015b.

VILAR, W. C. T.; Brito, A. L. F.; Laborde, H. M.; Rodrigues, M. G. F.; Ferreira, H. S.; Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como

adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4, p. 39-47. 2009.

WAELEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e sanitária. São Paulo, SP. 116 p. 2010.

WEBB, P. A.; ORR, C., ***Analytical methods in fine particle technology***. Norcross: Micromeritics Instrument Corp. 1997.

WEBER, JR., W.J., MCGINLEY, P.M., KATZ, L.E., Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. **Water Research**. v.25, p.199-528. 1991.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M., Simulation and Design Models for Adsorption Processes, **Environmental Science Technology**. v. 21, n.11, pp. 1040-1050, 1987.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**, v. 92, n.3, p. 275-287, 2002.

ZHANG, D., *et al.* Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. **Environmental Pollution**. v. 184, p. 620-639. 2014.

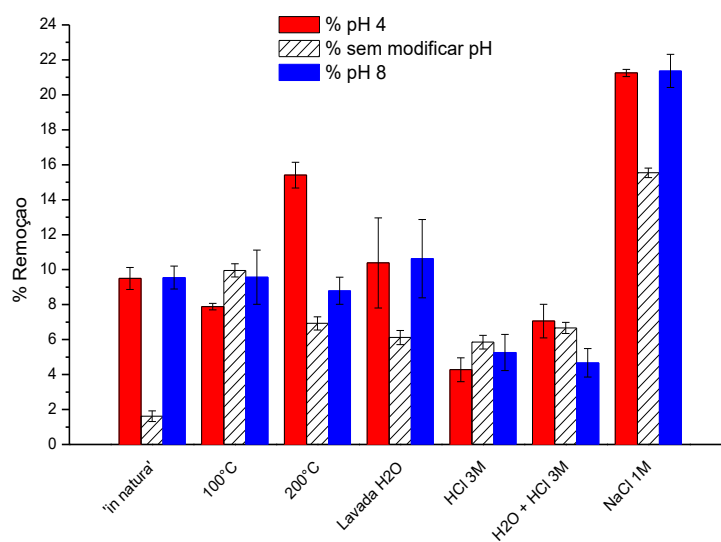
ZHANG, W. *et al.* Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. **Chemosphere**. v. 81 p. 954–960. 2010.

ZUCCATO, E.; CALAMARI, D.; NATANGELO, M.; FANELLI, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. **Lancet**. v. 355. n.9217. p. 1789-1790. 2000.

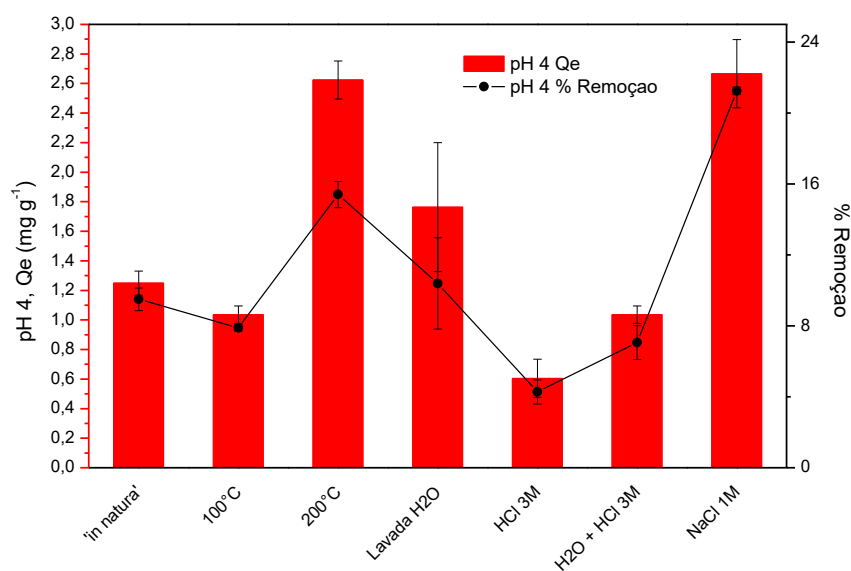
ZWINER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 309, n. 1, p. 201–211, 2003.

APÊNDICE

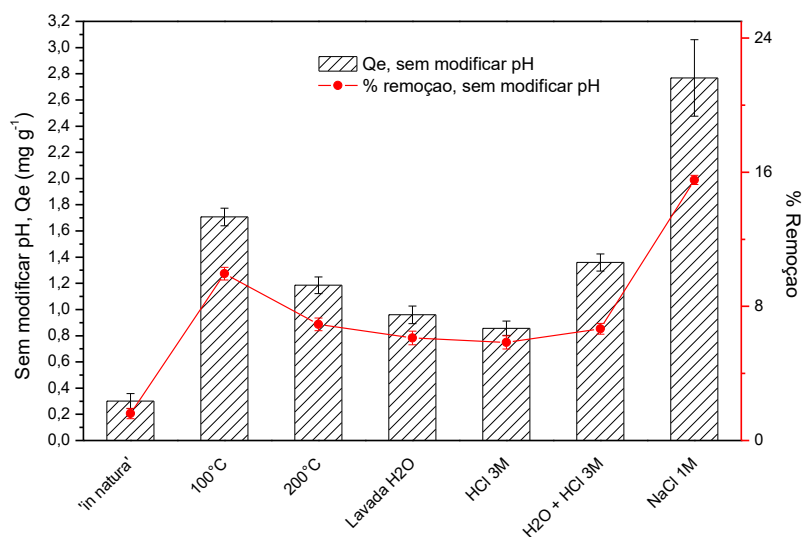
Apêndice A - Relação geral dos valores % de remoção para as soluções de pH 4, sem modificar o pH e pH 8 para diferentes adsorventes.



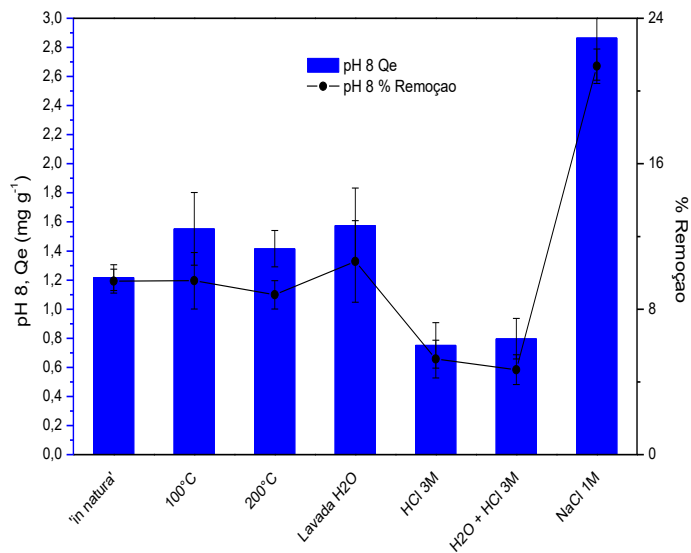
Apêndice B - Valores de Q_e e remoção para a solução de SAA em pH 4 para diferentes adsorventes.



Apêndice C - Valores de Q_e e remoção para a SAA sem modificar o pH da solução para diferentes adsorventes.



Apêndice D - Valores de Q_e e remoção da SAA para a solução em pH 8 para diferentes adsorventes.



Apêndice E - Parâmetros cinéticos nos modelos linear da solução de sulfanilamida em pH 8 com argila *in natura*.

Modelo Linearizado				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	SD*	Pseudo-Segunda Ordem	SD*
Coeficiente linear	-0,92931	0,69091	3,6231	0,21119
Coeficiente angular	-0,01879	0,00992	0,72657	0,00177
R ²	0,73490		0,99722	
k ₁ /k ₂	0,01879 min ⁻¹		0,14571 g mg ⁻¹ min ⁻¹	
Q _e (exp)		1,2497 mg g ⁻¹		
Q _e (cal)	0,39483 mg g ⁻¹		1,37633 mg g ⁻¹	

*SD: Desvio padrão.

Apêndice F - Parâmetros cinéticos nos modelos linear da solução de sulfanilamida em pH 8 com argila trada com NaCl 1M.

Modelo Linearizado				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	SD*	Pseudo-Segunda Ordem	SD*
Coeficiente linear	0,90148	0,47438	1,2278	0,37991
Coeficiente angular	-0,0814	0,01068	0,3472	0,00333
R ²	0,86392		0,99826	
k ₁ /k ₂	0,0814 min ⁻¹		0,0982 g mg ⁻¹ min ⁻¹	
Q _e (exp)		2,84865 mg g ⁻¹		
Q _e (cal)	2,4633 mg g ⁻¹		2,8802mg g ⁻¹	

*SD: Desvio padrão.

Apêndice G - Parâmetros cinéticos nos modelos linear e não linear da solução de sulfanilamida em pH 4 com argila '*in natura*'.

Modelo Linear				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	SD	Pseudo-Segunda Ordem	SD
Coefficiente linear	0,59513	0,71358	9,30514	0,12076
Coefficiente angular	-0,00607	0,02204	0,94616	0,000896
R ²	0,6430		0,99582	
k ₁ /k ₂	0,00607 min ⁻¹		0,096207 g mg ⁻¹ min ⁻¹	
Q _e (exp)		1,05824 mg g ⁻¹		
Q _e (cal)	1,8132 mg g ⁻¹		1,0569 mg g ⁻¹	

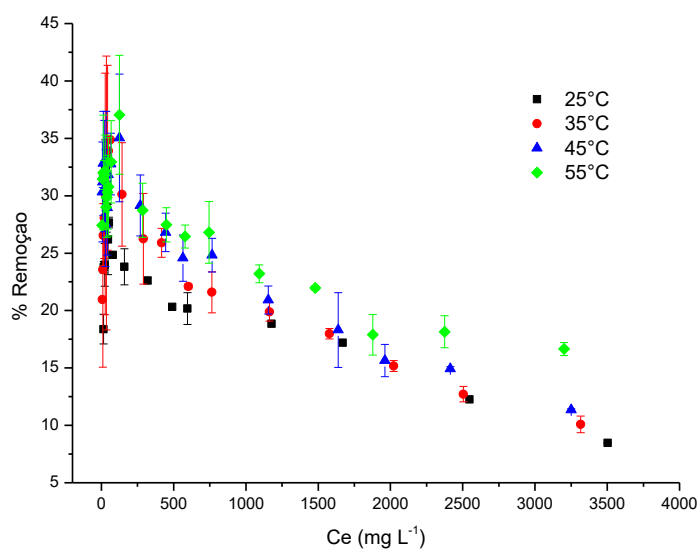
*SD: Desvio padrão.

Apêndice H - Parâmetros cinéticos nos modelos linear e não linear da solução de sulfanilamida em pH 4 com argila tratada a 200°C.

Modelo Linear				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	SD	Pseudo-Segunda Ordem	SD
Coefficiente linear	-0,98234	0,34024	0,7796	0,8437
Coefficiente angular	-0,02138	0,00311	0,73384	0,00686
R ²	0,86877		0,99887	
k ₁ /k ₂	0,02138 min ⁻¹		0,690766 g mg ⁻¹ min ⁻¹	
Q _e (exp)		1,35219 mg g ⁻¹		
Q _e (cal)	0,3744114 mg g ⁻¹		1,362694 mg g ⁻¹	

*SD: Desvio padrão.

Apêndice I - Equilíbrio da adsorção em quatro diferentes temperaturas.



Apêndice J - Relação dos dados para obtenção da relação de Van't Hoff da termodinâmica do processo.

Parâmetros	25 °C	35°C	45°C	55°C
K_d (L g^{-1})	$0,01478 \pm 0,0019$	$0,0171 \pm 0,0017$	$0,0191 \pm 0,0015$	$0,0266 \pm 0,00125$
K_d (L mol^{-1})	2,545116	2,94462	3,287298	4,57191
$\ln K_d$	0,934176229	1,079979777	1,19006595	1,5199311
$1/T$	0,003354241	0,003245383	0,00314337	0,0030476